

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-091086

(43)Date of publication of application : 27.03.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/09
G03G 9/08
G03G 9/087
G03G 9/097

(21)Application number : 2001-196746

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 28.06.2001

(72)Inventor : KANBAYASHI MAKOTO
IIDA HAGUMU
KONDO KATSUMI
KASHIWA TAKAAKI
ITAKURA TAKAYUKI
ICHIKAWA YASUHIRO
KAMITAKI TAKAAKI

(30)Priority

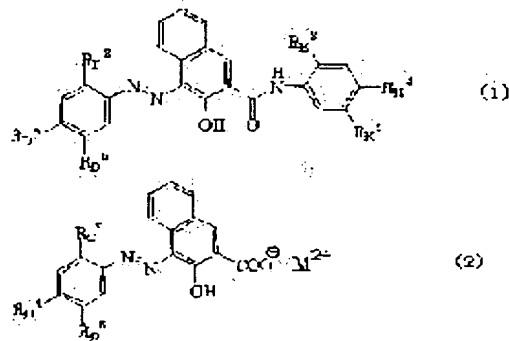
Priority number : 2000208027 Priority date : 10.07.2000 Priority country : JP

(54) MAGENTA TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magenta toner excellent in blocking resistance, storage property in a high temperature environment, low temperature fixing property, high temperature offset resistance, gloss, transparency for an OHP and transfer property which stably forms high-definition and high-quality images.

SOLUTION: The toner has 1×10^6 to 1×10^8 [dN/m²] storage elastic modulus at 80° C and 2×10^3 to 1×10^6 [dN/m²] storage elastic modulus at the temperature range from 120 to 180° C. The toner contains a quinacridone-based pigment and a compound selected from the group expressed by general formulae (1) and (2).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-91086

(P2002-91086A)

(43)公開日 平成14年3月27日(2002.3.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
G 0 3 G 9/09		G 0 3 G 9/08	3 6 5 2 H 0 0 5
9/08	3 6 5		3 6 1
9/087			3 2 1
9/097			3 3 1
			3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数66 O L (全 40 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-196746(P2001-196746)

(22)出願日 平成13年6月28日(2001.6.28)

(31)優先権主張番号 特願2000-208027(P2000-208027)

(32)優先日 平成12年7月10日(2000.7.10)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 神林 誠

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 飯田 育

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74)代理人 100090538

弁理士 西山 恵三 (外1名)

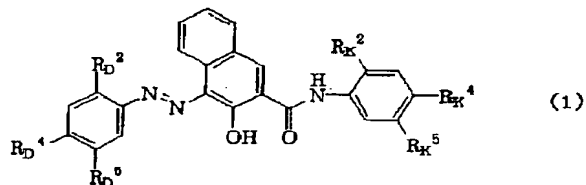
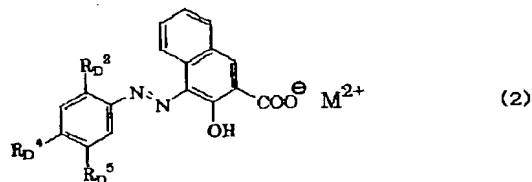
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 マゼンタトナー

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 耐ブロッキング性、高温環境下での保存性、低温定着性、耐高温オフセット性、光沢性、OHP透明性、転写性に優れ、高精細・高品位な画像を安定して与えるマゼンタトナーの提供。

【解決手段】 80℃における貯蔵弾性率が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8$ [dN/m²]、120～180℃における貯蔵弾性率が $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [dN/m²]であり、一般式1及び2の群から選択される化合物と、キナクリドン系の顔料を含有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するマゼンタトナーにおいて、

該マゼンタトナーの温度80℃における貯蔵弾性率

(G'_{80}) が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8$ [dN/m^2]

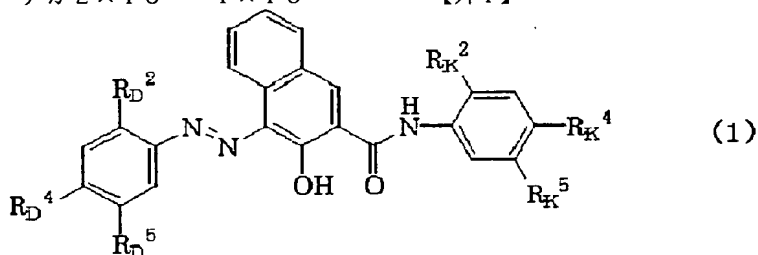
の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性

率($G'_{120-180}$) が $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$

6 [dN/m^2] の範囲にあり、

該マゼンタトナーは、下記一般式(1)及び下記一般式(2)で示される化合物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物と、下記一般式(3)で示される化合物とを少なくとも含有することを特徴とするマゼンタトナー。

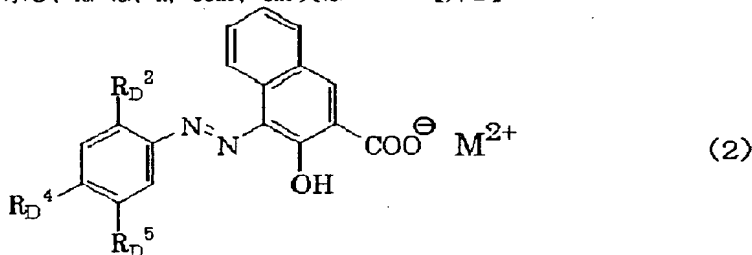
【外1】



(式中、 R_D^2 は、H又は OCH_3 を示し、 R_D^4 は、H又は CONH_2 を示し、 R_D^5 は、H、 $\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 CONHC_6H_5 、 CONH_2 又は $\text{CONHC}_6\text{H}_4-(p)\text{CONH}_2$ を示し、 R_K^2 は、H、 OCH_3 、 CH_3 又は

OC_2H_5 を示し、 R_K^4 は、H、 OCH_3 又はClを示し、 R_K^5 は、H、 OCH_3 、Cl又は NO_2 を示す。)

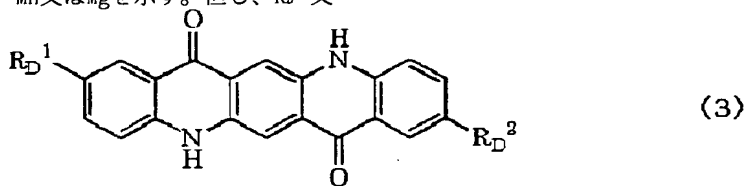
【外2】



(式中、 R_D^2 は、H又は SO_3^- を示し、 R_D^4 は、H、Cl又は CH_3 を示し、 R_D^5 は、H、Cl、 CH_3 、 C_2H_5 又は SO_3^- を示し、Mは、Ba、Ca、Sr、Mn又はMgを示す。但し、 R_D^2 又

は R_D^5 の一方は、 SO_3^- である。)

【外3】

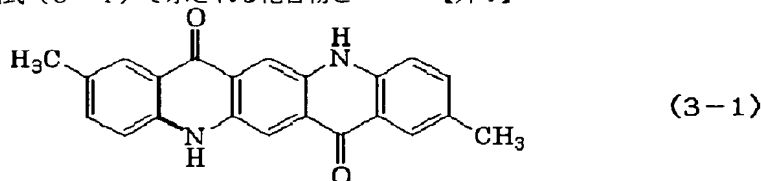


(式中、 R_D^1 及び R_D^2 は、H又は CH_3 を示す。)

【請求項2】 該マゼンタトナーは、一般式(1)で示される化合物と、下記式(3-1)で示される化合物と

を含有することを特徴とする請求項1に記載のマゼンタトナー。

【外4】



【請求項3】 該マゼンタトナーが、ワックスをさらに含有することを特徴とする請求項2に記載のマゼンタトナー。

【請求項4】 該マゼンタトナーは、示差熱分析(DSC)測定における吸熱曲線において、温度30～200℃の範囲に1個又は複数の吸熱ピークを有し、該吸熱ピ

ーク中の最大吸熱ピークのピーク温度が60～110℃の範囲にあることを特徴とする請求項2又は3に記載のマゼンタトナー。

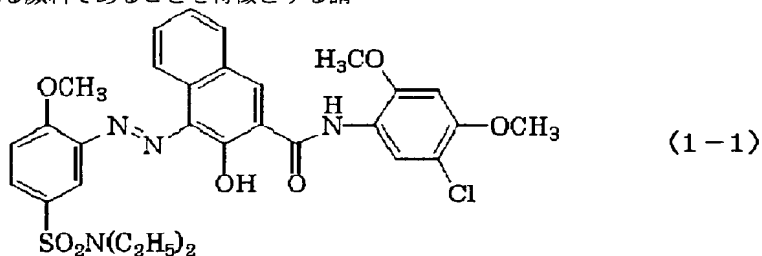
【請求項5】 一般式(1)で示される化合物と式(3-1)で示される化合物とが、5:95乃至70:30の質量比で含有されていることを特徴とする請求項2乃

至4のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項6】 一般式(1)に示される化合物が、下記式(1-1)で示される顔料であることを特徴とする請

求項2乃至5のいずれかに記載のマゼンタトナー。

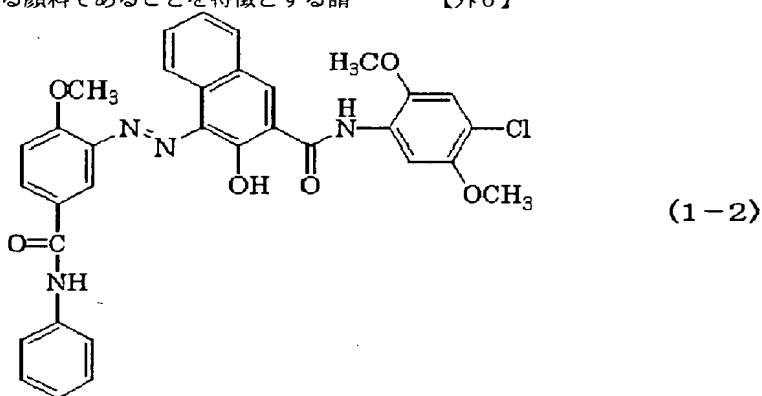
【外5】



【請求項7】 一般式(1)に示される化合物が、下記式(1-2)で示される顔料であることを特徴とする請

求項2乃至5のいずれかに記載のマゼンタトナー。

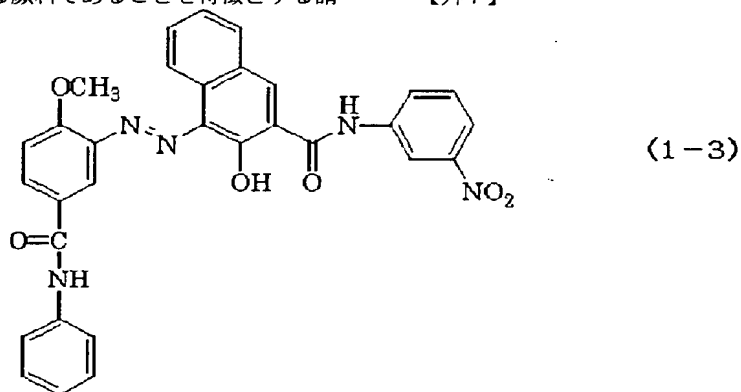
【外6】



【請求項8】 一般式(1)に示される化合物が、下記式(1-3)で示される顔料であることを特徴とする請

求項2乃至5のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【外7】



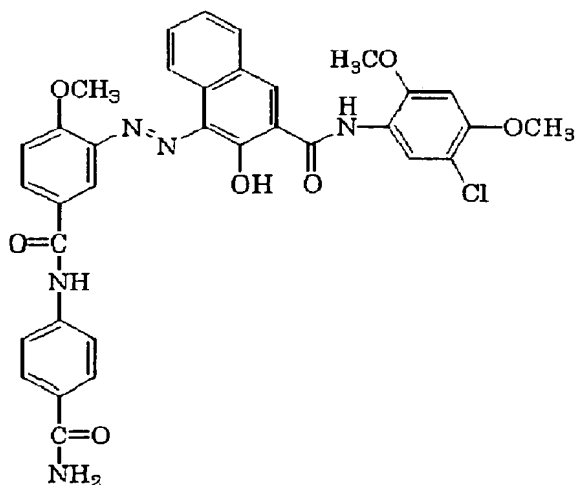
【請求項9】 一般式(1)に示される化合物が、下記式(1-4)で示される顔料であることを特徴とする請

40 求項2乃至5のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【外8】

5

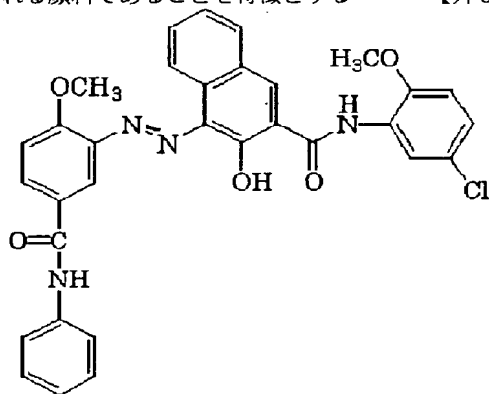
6



(1-4)

【請求項10】 一般式(1)に示される化合物が、下記式(1-5)で示される顔料であることを特徴とする

請求項2乃至5のいずれかに記載のマゼンタトナー。【外9】



(1-5)

【請求項11】 該マゼンタトナーの温度80℃における貯蔵弾性率 (G'_{80}) が $1 \times 10^6 \sim 9 \times 10^7$ [dN/m²] の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性率が $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [dN/m²] の範囲にあることを特徴とする請求項2乃至10のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項12】 該マゼンタトナーの温度80℃における貯蔵弾性率 (G'_{80}) が $2 \times 10^6 \sim 9 \times 10^7$ [dN/m²] の範囲であることを特徴とする請求項2乃至11のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項13】 該マゼンタトナーの温度120℃における貯蔵弾性率 (G'_{120}) が $1 \times 10^4 \sim 8 \times 10^5$ [dN/m²] の範囲であることを特徴とする請求項2乃至12のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項14】 該マゼンタトナーの温度180℃における貯蔵弾性率 (G'_{180}) が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ [dN/m²] の範囲であることを特徴とする請求項2乃至13のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項15】 該マゼンタトナーの温度120～18

0℃における貯蔵弾性率の最小値 (G'_{min}) と最大値 (G'_{max}) との比 (G'_{max} / G'_{min}) が、20以下であることを特徴とする請求項2乃至14のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項16】 該マゼンタトナーは、芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物を含有していることを特徴とする請求項2乃至15のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項17】 該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物が、芳香族カルボン酸誘導体のアルミニウム化合物であることを特徴とする請求項16に記載のマゼンタトナー。

【請求項18】 該結着樹脂は、(a) ポリエステル樹脂、又は (b) ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂、又は (c) ハイブリッド樹脂とビニル系共重合体との混合物、もしくは、(d) ハイブリッド樹脂とポリエステル樹脂との混合物のいずれかから選択される樹脂であることを特徴とする請求項2乃至17のいずれかに記載のマゼンタトナー。

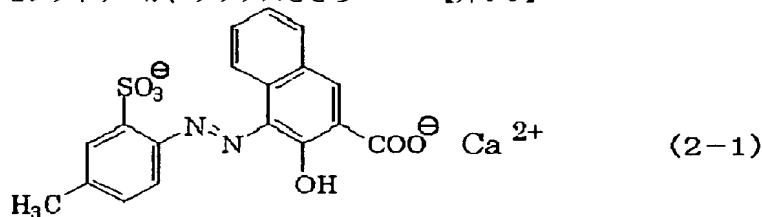
【請求項19】 該マゼンタトナーの重量平均粒径が、4～10 μmであることを特徴とする請求項2乃至18

のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項20】 該マゼンタトナーは、ワックスを含有し、温度120～180℃における貯蔵弾性率が $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [dN/m²] の範囲にあり、該マゼンタトナーは、示差熱分析(DSC)測定における吸熱曲線において、温度30～200℃の範囲に1個又は複数の吸熱ピークを有し、該吸熱ピーク中の最大吸熱ピークのピーク温度が60～110℃の範囲にあり、一般式(1)に示される化合物が式(1-1)で示される顔料であり、一般式(3)で示される化合物が式(3-1)であることを特徴とする請求項1に記載のマゼンタトナー。

【請求項21】 該マゼンタトナーは、一般式(2)で示される化合物と、式(3-1)で示される化合物とを含有することを特徴とする請求項1に記載のマゼンタトナー。

【請求項22】 該マゼンタトナーが、ワックスをさら



【請求項26】 該マゼンタトナーの温度80℃における貯蔵弾性率(G'_{80})が $1 \times 10^6 \sim 9 \times 10^7$ [dN/m²] の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性率が $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [dN/m²] の範囲にあることを特徴とする請求項21乃至25のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項27】 該マゼンタトナーの温度80℃における貯蔵弾性率(G'_{80})が $2 \times 10^6 \sim 9 \times 10^7$ [dN/m²] の範囲であることを特徴とする請求項21乃至26のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項28】 該マゼンタトナーの温度120℃における貯蔵弾性率(G'_{120})が $1 \times 10^4 \sim 8 \times 10^5$ [dN/m²] の範囲であることを特徴とする請求項21乃至27のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項29】 該マゼンタトナーの温度180℃における貯蔵弾性率(G'_{180})が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ [dN/m²] の範囲であることを特徴とする請求項21乃至28のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項30】 該マゼンタトナーの温度120～180℃における貯蔵弾性率の最小値(G'_{min})と最大値(G'_{max})との比(G'_{max}/G'_{min})が、20以下であることを特徴とする請求項21乃至2

に含有することを特徴とする請求項21に記載のマゼンタトナー。

【請求項23】 該マゼンタトナーは、示差熱分析(DSC)測定における吸熱曲線において、温度30～200℃の範囲に1個又は複数の吸熱ピークを有し、該吸熱ピーク中の最大吸熱ピークのピーク温度が60～110℃の範囲にあることを特徴とする請求項21又は22に記載のマゼンタトナー。

【請求項24】 一般式(2)で示される化合物と式(3-1)で示される化合物とが、5:95乃至70:30の質量比で混合されていることを特徴とする請求項21乃至23のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項25】 一般式(2)に示される化合物が、下記式(2-1)で示される顔料であることを特徴とする請求項21乃至24のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【外10】

9のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項31】 該トナーは、芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物を含有していることを特徴とする請求項21乃至30のいずれかに記載のマゼンタトナー。

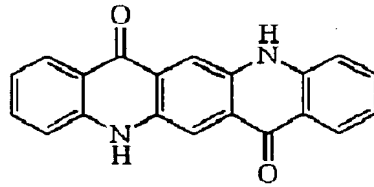
【請求項32】 該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物が、芳香族カルボン酸誘導体のアルミニウム化合物であることを特徴とする請求項31に記載のマゼンタトナー。

【請求項33】 該結着樹脂は、(a)ポリエステル樹脂、又は(b)ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂、又は(c)ハイブリッド樹脂とビニル系共重合体との混合物、もしくは、(d)ハイブリッド樹脂とポリエステル樹脂との混合物のいずれかから選択される樹脂であることを特徴とする請求項21乃至32のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項34】 該マゼンタトナーの重量平均粒径が、4～10μmであることを特徴とする請求項21乃至33のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項35】 該マゼンタトナーは、一般式(1)で示される化合物と、下記式(3-2)で示される化合物とを含有することを特徴とする請求項1に記載のマゼンタトナー。

【外11】



(3-2)

【請求項36】 該マゼンタトナーが、ワックスをさらに含有することを特徴とする請求項35に記載のマゼンタトナー。

【請求項37】 該マゼンタトナーは、示差熱分析(DSC)測定における吸熱曲線において、温度30~200℃の範囲に1個又は複数の吸熱ピークを有し、該吸熱ピーク中の最大吸熱ピークのピーク温度が60~110℃の範囲にあることを特徴とする請求項35又は36に記載のマゼンタトナー。

【請求項38】 一般式(1)で示される化合物と一般式(3-2)で示される化合物とが、5:95乃至70:30の質量比で含有されていることを特徴とする請求項35乃至37のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項39】 一般式(1)に示される化合物が、式(1-1)で示される顔料であることを特徴とする請求項35乃至38のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項40】 一般式(1)に示される化合物が、式(1-2)で示される顔料であることを特徴とする請求項35乃至38のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項41】 一般式(1)に示される化合物が、式(1-3)で示される顔料であることを特徴とする請求項35乃至38のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項42】 一般式(1)に示される化合物が、式(1-4)で示される顔料であることを特徴とする請求項35乃至38のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項43】 一般式(1)に示される化合物が、式(1-5)で示される顔料であることを特徴とする請求項35乃至38のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項44】 該マゼンタトナーの80℃における貯蔵弾性率(G'_{80})が $1 \times 10^6 \sim 9 \times 10^7$ [dN/m²]の範囲にあり、120~180℃における貯蔵弾性率が $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [dN/m²]の範囲にあることを特徴とする請求項35乃至43のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項45】 該マゼンタトナーの80℃における貯蔵弾性率(G'_{80})が $2 \times 10^6 \sim 9 \times 10^7$ [dN/m²]の範囲であることを特徴とする請求項35乃至44のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項46】 該マゼンタトナーの120℃における貯蔵弾性率(G'_{120})が $1 \times 10^4 \sim 8 \times 10^5$ [dN/m²]の範囲であることを特徴とする請求項35乃至45のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項47】 該マゼンタトナーの180

℃における貯蔵弾性率(G'_{180})が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ [dN/m²]の範囲であることを特徴とする請求項35乃至46のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項48】 該マゼンタトナーの120~180℃における貯蔵弾性率の最小値(G'_{min})と最大値(G'_{max})との比(G'_{max}/G'_{min})が、20以下であることを特徴とする請求項35乃至47のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項49】 該マゼンタトナーは、芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物を含有していることを特徴とする請求項35乃至48のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項50】 該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物が、芳香族カルボン酸誘導体のアルミニウム化合物であることを特徴とする請求項49に記載のマゼンタトナー。

【請求項51】 該結着樹脂は、(a)ポリエステル樹脂、又は(b)ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂、又は(c)ハイブリッド樹脂とビニル系共重合体との混合物、もしくは、(d)ハイブリッド樹脂とポリエステル樹脂との混合物のいずれかから選択される樹脂であることを特徴とする請求項35乃至50のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項52】 該マゼンタトナーの重量平均粒径が、4~10 μmであることを特徴とする請求項35乃至51のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項53】 該マゼンタトナーは、一般式(2)で示される化合物と、式(3-2)で示される化合物とを含有することを特徴とする請求項1に記載のマゼンタトナー。

【請求項54】 該マゼンタトナーが、ワックスをさらに含有することを特徴とする請求項53に記載のマゼンタトナー。

【請求項55】 該マゼンタトナーは、示差熱分析(DSC)測定における吸熱曲線において、温度30~200℃の範囲に1個又は複数の吸熱ピークを有し、該吸熱ピーク中の最大吸熱ピークのピーク温度が60~110℃の範囲にあることを特徴とする請求項53又は54に記載のマゼンタトナー。

【請求項56】 一般式(2)で示される化合物と式(3-2)で示される化合物とが、5:95乃至70:30の質量比で混合されていることを特徴とする請求項

53乃至55のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項57】 一般式(2)に示される化合物が、式(2-1)で示される顔料であることを特徴とする請求項53乃至56のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項58】 該マゼンタトナーの温度80℃における貯蔵弾性率(G'_{80})が $1 \times 10^6 \sim 9 \times 10^7$ [dN/m²]の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性率が $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [dN/m²]の範囲にあることを特徴とする請求項53乃至57のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項59】 該マゼンタトナーの温度80℃における貯蔵弾性率(G'_{80})が $2 \times 10^6 \sim 9 \times 10^7$ [dN/m²]の範囲であることを特徴とする請求項53乃至58のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項60】 該マゼンタトナーの温度120℃における貯蔵弾性率(G'_{120})が $1 \times 10^4 \sim 8 \times 10^5$ [dN/m²]の範囲であることを特徴とする請求項53乃至59のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項61】 該マゼンタトナーの温度180℃における貯蔵弾性率(G'_{180})が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ [dN/m²]の範囲であることを特徴とする請求項53乃至60のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項62】 該マゼンタトナーの温度120～180℃における貯蔵弾性率の最小値(G'_{min})と最大値(G'_{max})との比(G'_{max}/G'_{min})が、20以下であることを特徴とする請求項53乃至61のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項63】 該トナーは、芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物を含有していることを特徴とする請求項53乃至62のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項64】 該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物が、芳香族カルボン酸誘導体のアルミニウム化合物であることを特徴とする請求項63に記載のマゼンタトナー。

【請求項65】 該結着樹脂は、(a)ポリエステル樹脂、又は(b)ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂、又は(c)ハイブリッド樹脂とビニル系共重合体との混合物、もしくは、(d)ハイブリッド樹脂とポリエステル樹脂との混合物のいずれかから選択される樹脂であることを特徴とする請求項53乃至64のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項66】 該マゼンタトナーの重量平均粒径が、4～10 μmであることを特徴とする請求項53乃至65のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は静電荷現像法またはトナージェット方式の画像形成に用いられるマゼンタトナーに関し、高温オフセットを防止するためのオイルを使用しないか、又は、オイルの使用量を少なくした加熱加圧定着手段を用いても高精細性を発現するマゼンタトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、提案されているフルカラー複写機においては、4つの感光体とベルト状転写体を用い、各感光体上にそれぞれ形成された静電荷像をシアントナ
10 ー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーを用い現像後、感光体とベルト転写体間に転写材を搬送しストレートパス間で転写後、フルカラー画像を形成せしめる方法や、感光体に対向せしめた転写体表面に静電気力やグリッパーの如き機械的作用により転写材を巻き付け、現像-転写工程を4回実施することでフルカラー画像を得る方法が一般的に利用されている。

【0003】 これらフルカラー用複写機に登載されるトナーとしては、色再現性の向上やオーバーヘッドプロ
20 ジェクター(OHP)画像の透明性を損なうことなく加熱加圧定着工程で各トナーが十分混色することが必要である。一般の白黒複写機用黒トナーと較べフルカラー画像用トナーは、シャープメルト性を有する低分子量結着樹脂が好ましい。しかしながら、通常、シャープメルト性結着樹脂を用いると加熱加圧定着工程でトナーが溶融した際、結着樹脂の自己凝集力が低いため耐高温オフセット性に問題を生じ易い。一般の白黒複写機用黒トナーでは、定着時の耐高温オフセット性を向上させるためポリエチレンワックスやポリプロピレンワックスに代表され
30 る比較的高結晶性のワックスが離型剤として用いられている。例えば特公昭52-3304号公報、特公昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報に提案されている。フルカラー画像用トナーにおいては、この離型剤自身の高結晶性やOHP用シートの材質との屈折率の違いのためOHPで透映した際、透明性が阻害され、投影像は彩度や明度が低くなる。

【0004】 このような問題を解決するため、特定の貯蔵弾性率を有するトナーについて提案されている。

【0005】 例えば、特開平11-84716号公報や特開平8-54750号公報では、180℃または170℃において特定の貯蔵弾性率を有するトナーが提案されている。しかし、低温定着と耐高温オフセットの両立、高温オフセット防止のためのオイルを使用しない
40 か、又は、オイルの使用量を少なくした加熱加圧定着手段での良好な定着性、十分な混色特性が必要とされるカラートナーとしては、トナーの粘度が低すぎるうえ、高温環境下での保存性について、満足できるものではなかった。

【0006】 さらに、特開平5-249735号公報、特開平7-92737号公報、特開平7-234542

号公報、特開平7-295298号公報、特開平8-234480号公報、特開平8-278662号公報、特開平10-171156号公報においても特定の貯蔵弾性率を有するトナーが提案されている。しかしながら、カラートナーとしての理想的な定着特性、保存性、OHP透明性を得るためには、改良の余地があった。

【0007】この問題を解決するため、造核剤をワックスと併用することでワックスの結晶性を低下させる方法が、特開平4-149559号公報や特開平4-107467号公報に提案されている。更に結晶化度の低いワックスを用いる方法が特開平4-301853号公報や特開平5-61238号公報に提案されている。比較的透明性が良く融点の低いワックスとしてモンタン系ワックスがあり、モンタン系ワックスの使用が、特開平1-185660号公報、特開平1-185661号公報、特開平1-185662号公報、特開平1-185663号公報、特開平1-238672号公報に提案されている。しかしながら、これらのワックスは、OHPでの透明性と加熱加圧定着時の低温定着性及び耐高温オフセット性の全てが十分満足されるものではない。

【0008】このため通常のカラートナーでは、離型剤を極力添加せずに加熱定着ローラーヘシリコンオイルやフッ素オイルの如きオイルを塗布せしめ耐高温オフセット性の向上とOHPでの透明性を図っている。しかしながら、このようにして得られた定着画像は、その表面に余分のオイルが付着している。オイルが感光体に付着して汚染したりオイルが定着ローラーを膨潤し、定着ローラーの寿命を短くする場合がある。定着画像上へのオイルスジを発生させないため、オイルを均一に且つ定量的に定着ローラー表面上に供給する必要性があり、定着装置が大型化する傾向にある。

【0009】そのため、オイルを使用しないか、又は、オイルの使用量を少なくした加熱加圧定着手段において、オフセットの発生が抑制されているトナーであり、さらに、定着画像の透明性に優れているトナーが望まれている。

【0010】一方で、カラー複写機がコントローラーを介してコンピューターと接続され、高品位カラープリンターとして使われるケースが増加するにつれて、システム全体を色管理するカラーマネジメントシステムが提案されるようになってきた。その結果特定のユーザーにおいては、電子写真方式のカラー複写機で出力される出力画像がプロセスインキをベースとした印刷の出力画像と色味の点で一致することを強く望むようになり、プロセスインキと同様の色調を有するトナーというものも要求されるようになってきた。

【0011】これまでマゼンタトナー用顔料としてはいくつかが提案されているが、色の鮮明性と透明性に優れ、かつ耐光性にも優れるという点でキナクリドン系の顔料が広く用いられてきた。

【0012】例えば、特開昭49-27228号公報、特開昭57-54954号公報及び特開平1-142559号公報等は、2,9-ジメチルキナクリドンを単独で含有したトナーを開示している。このトナーは、確かに耐光性には優れているものの、十分に鮮やかなマゼンタトナーとは言い難かった。特開昭64-9466号公報は、キナクリドン系顔料とキサンテン系染料またはキサンテン系染料をレーキ化した顔料とを組み合わせ、トナーの鮮やかさを向上させようとしたことを開示している。このトナーは、まだ十分な鮮やかさが得られていなかったし、色が変化し、画像を長時間放置すると変色してしまうという問題点があった。

【0013】特開平1-154161号公報は、マゼンタトナーの透明性を向上させようとして、平均粒径が0.5μm以下のキナクリドン系顔料を用いることを開示している。トナーの透明性は顔料と樹脂、そして樹脂への分散方法とその程度によって決まるものであって、必ずしも透明性の高いマゼンタトナーは得られていなかった。

【0014】一方で、フルカラー画像の場合は、色材の3原色であるイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーの3色の有彩色トナー又はそれに黒色トナーを加えた4色のトナーで色再現するものであり、目的とする色調の画像を得るためには、他色とのバランスが重要であり、マゼンタトナーの色調を若干変えようという試みもなされている。

【0015】例えば、特公昭63-18628号公報は、置換されたキナクリドン2種を含有する化合物の混合物を開示しており、特開昭62-291669号公報は、2,9-ジメチルキナクリドンと、無置換のキナクリドンとの混晶をマゼンタ用着色剤として用いることを記載しており、目的とする色相を有し、かつトナーの摩擦帯電性の改善をも目的とした着色剤として提案されている。

【0016】しかしながら、2,9-ジメチルキナクリドンを単独で用いた時よりも全体として黄味の方へ色味はシフトしているものの、オフセット印刷用のマゼンタインキの色相と比較すると青味が強く、改善すべき点が多く残されていた。

【0017】特開2000-181144号公報には、ジメチルキナクリドン顔料と赤色顔料とを併用した鮮明なマゼンタ色の画像記録用着色組成物の提案がなされているが、我々の検討では連続定着時の耐オフセット性にまだまだ改善の余地があり、オイルレス定着用トナーとしては満足のいくレベルのものではなかった。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決したマゼンタトナーを提供するものである。

【0019】すなわち、本発明の目的は、低温定着性に

優れたマゼンタトナーを提供するものである。

【0020】本発明の目的は、保存安定性、耐熱性、耐ブロッキング性に優れたマゼンタトナーを提供するものである。

【0021】本発明の目的は、低濃度から高濃度までの広いダイナミックレンジをカバーする高着色力を有し、彩度及び明度が高く、OHP透明性に優れ、着色剤の分散性に優れ、高耐光性を有し、さらに色調がプロセスインキのマゼンタと合っているマゼンタトナーを提供するものである。

【0022】本発明の目的は、良好な定着性及び混色性を示し、充分な摩擦帯電性を有し、画像品質を高める光沢性が高く、高温オフセットが十分に防止され、定着可能温度が広く、現像器内、すなわち、スリーブ、ブレード、塗布ローラーなどの部品へのトナー融着が抑えられており、さらにクリーニング性が良好であり、感光体へのフィルミングが抑制されたマゼンタトナーを提供するものである。

【0023】本発明の目的は、カブリが抑制されており、ハイト再現性に優れ、ベタ均一性に優れ、耐久安定性に優れたマゼンタトナーを提供するものである。

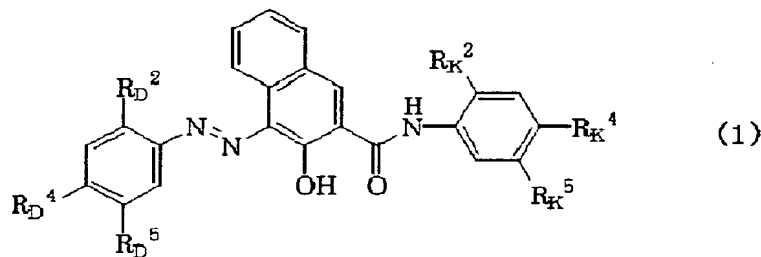
【0024】

【課題を解決するための手段】少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するマゼンタトナーにおいて、該マゼンタトナーの温度80℃における貯蔵弾性率(G'_{80})が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8$ [dN/m²]の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性率(G'

120-180)が $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [dN/m²]の範囲にあり、該マゼンタトナーは、下記一般式(1)及び下記一般式(2)で示される化合物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物と、下記一般式(3)で示される化合物とを少なくとも含有することを特徴とするマゼンタトナーに関する。

【0025】

【外12】

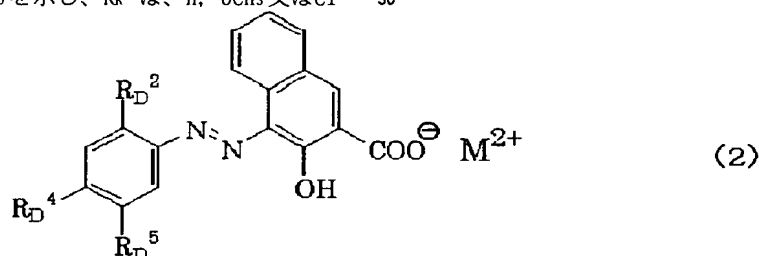


【0026】(式中、 R_D^2 は、H又はOCH₃を示し、 R_D^4 は、H又はCONH₂を示し、 R_D^5 は、H、SO₂N(C₂H₅)₂、CONHC₆H₅、CONH₂又はCONHC₆H₄-(p)CONH₂を示し、 R_K^2 は、H、OCH₃、CH₃又はOC₂H₅を示し、 R_K^4 は、H、OCH₃又はCl

を示し、 R_K^5 は、H、OCH₃、Cl又はNO₂を示す。)

【0027】

【外13】

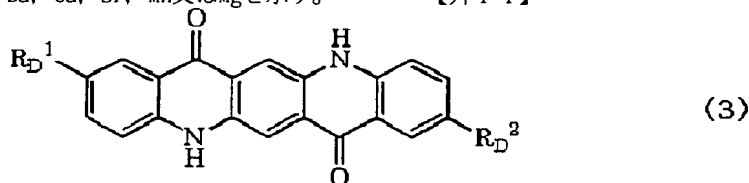


【0028】(式中、 R_D^2 は、H又はSO₃⁻を示し、 R_D^4 は、H、Cl又はCH₃を示し、 R_D^5 は、H、Cl、CH₃、C₂H₅又はSO₃⁻を示し、Mは、Ba、Ca、Sr、Mn又はMgを示す。

但し、 R_D^2 又は R_D^5 の一方は、SO₃⁻である。)

【0029】

【外14】



【0030】(式中、 R_D^1 及び R_D^2 は、H又はCH₃を示す。)

【0031】本発明者らは鋭意検討の結果、オイルを使

用しないか、又は、オイルの使用量を少なくした加熱加圧定着手段においても耐高温オフセット性に優れ、かつ、高温環境下における長期保存安定性と低温定着性の

両立を達成するためには、トナーが上記の要件を満足することが有効であることを見出し、加えて、耐光性に優れ、かつ良好な色調のマゼンタトナーを得るためには、前述の一般式(1)及び一般式(2)からなる群から選択される少なくとも1つの化合物と、一般式(3)で示される化合物を一定の割合で混合して分散せしめたとき、優れた顔料分散性と高いOHT透明性が得られることを見出した。

【0032】

【発明の実施の形態】本発明のトナーに関して詳細に説明する。

【0033】まず、温度80℃におけるトナーの貯蔵弾性率(G'_{80})は、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8$ [dN/m²]であり、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 9 \times 10^7$ [dN/m²]であり、より好ましくは $2 \times 10^6 \sim 9 \times 10^7$ [dN/m²]である。この範囲を満たす場合には、トナーの高温環境下においても良好な保存性、耐熱性、耐ブロッキング性が得られる。貯蔵弾性率(G'_{80})が 1×10^6 [dN/m²]よりも小さい場合には、高温環境下における保存性、耐熱性、耐ブロッキング性が劣る様になり、トナー粒子同士が合一し、大きなトナーの凝集体を形成するため好ましくない。近年、複写機、プリンターの出力スピードの高速化や本体の小型化が進んでいるため、機内の温度が高くなる傾向にあり、高精細・高画質の画像を安定して得るためには、トナーが高温環境下における十分な保存性、耐熱性、耐ブロッキング性を有することは重要である。また、貯蔵弾性率(G'_{80})が 1×10^8 [dN/m²]より大きい場合には、保存性、耐熱性、耐ブロッキング性は十分であるものの、低い温度での十分な定着性が得られないため好ましくない。

【0034】また、温度120～180℃におけるトナーの貯蔵弾性率($G'_{120-180}$)は、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [dN/m²]であり、好ましくは $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [dN/m²]であり、より好ましくは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ [dN/m²]である。この範囲を満たす場合には、十分な定着性と耐高温オフセット性と両立させることができ、さらには均一なグロスを有する画像を得ることができる。貯蔵弾性率($G'_{120-180}$)が 2×10^3 [dN/m²]よりも小さい場合には、トナーの十分な耐高温オフセット性を得ることができないため好ましくない。また、貯蔵弾性率($G'_{120-180}$)が 1×10^6 [dN/m²]より大きい場合には、トナーを十分に定着せしめることが出来ず、トナーの発色性は著しく低下してしまう。温度120℃におけるトナーの貯蔵弾性率(G'_{120})は、 $1 \times 10^4 \sim 8 \times 10^5$ [dN/m²]、温度180℃におけるトナーの貯蔵弾性率(G'_{180})は $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ [dN/m²]であることが好ましい。

【0035】さらに、本発明のトナーは、温度120～

180℃における貯蔵弾性率の最小値(G'_{min})と最大値(G'_{max})との比(G'_{max}/G'_{min})が、20以下である時にさらに良好な耐オフセット性を発揮する。 (G'_{max}/G'_{min}) が20より大きい場合には、定着温度によって定着画像の光沢が異なるため、大量の画像を出力する際に、高品位な画像を安定して得るという点においても好ましくない。より好ましくは、 (G'_{max}/G'_{min}) が15以下であることが望ましい。

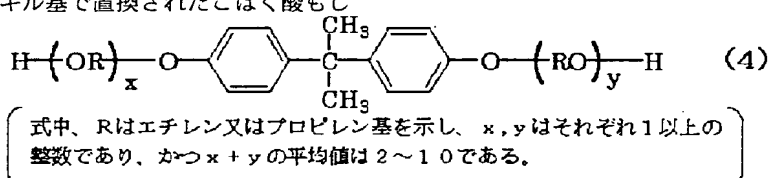
【0036】さらに、本発明のトナーに用いられる結着樹脂は、(a)ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂、もしくは(b)ハイブリッド樹脂とビニル系共重合体との混合物、(c)ハイブリッド樹脂とポリエステル樹脂との混合物のいずれかから選択される樹脂が好ましいが、樹脂成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される分子量分布が、メインピークを分子量3,500乃至10,000の領域に有しており、好ましくは、分子量4,000乃至9,000の領域に有しており、 M_w (重量平均分子量)と M_n (個数平均分子量)の比(M_w/M_n)が5.0以上であることが好ましい。メインピークが分子量3,500未満の領域にある場合には、トナーの耐ホットオフセット性が不十分である。一方、メインピークが分子量10,000超の領域にある場合には、十分なトナーの低温定着性が得られないうえ、OHPの透過性が不十分となるため好ましくない。また、 M_w/M_n が5.0未満である場合には良好な耐オフセット性を得ることが困難となる。

【0037】結着樹脂としてポリエステル系の樹脂を用いる場合は、アルコールとカルボン酸、もしくはカルボン酸無水物、カルボン酸エステル等が原料モノマーとして使用できる。具体的には、例えば2価アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加

ビスフェノールA等が挙げられる。

【0038】3価以上のアルコール成分としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0039】酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6～12のアルキル基で置換されたこはく酸もし



【0042】さらに結着樹脂としてポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂を用いる場合、さらに良好なワックス分散性と、低温定着性、耐オフセット性の向上が期待できる。本発明に用いられる「ハイブリッド樹脂成分」とは、ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットが化学的に結合された樹脂を意味する。具体的には、ポリエステルユニットと(メタ)アクリル酸エステルの如きカルボン酸エステル基を有するモノマーを重合したビニル系重合体ユニットとがエステル交換反応によって形成されるものであり、好ましくはビニル系重合体を幹重合体、ポリエステルユニットを枝重合体としたグラフト共重合体(あるいはブロック共重合体)を形成するものである。

【0043】ビニル系樹脂を生成するためのビニル系モノマーとしては、次のようなものが挙げられる。スチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロルスチレン、3, 4-ジクロルスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きスチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニルデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの

くはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。

【0040】それらの中でも、特に、下記一般式(4)で代表されるビスフェノール誘導体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等)を酸成分として、これらを縮重合したポリエステル樹脂が、カラートナーとして、良好な帯電特性を有するので好ましい。

【0041】

【外15】

如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

【0044】さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコ

ン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き α 、 β -不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き α 、 β -不飽和酸無水物、該 α 、 β -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0045】さらに、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸エステル類；4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【0046】本発明のトナーにおいて、結着樹脂のビニル系重合体ユニットは、ビニル基を2個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有していてもよいが、この場合に用いられる架橋剤は、芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられる。

【0047】多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリ

ゴエステルアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0048】本発明ではビニル系共重合体成分及び／又はポリエステル樹脂成分中に、両樹脂成分と反応し得るモノマー成分を含むことが好ましい。ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル系共重合体と反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。ビニル系共重合体成分を構成するモノマーのうちポリエステル樹脂成分と反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。

【0049】ビニル系樹脂とポリエステル樹脂の反応生成物を得る方法としては、先に挙げたビニル系樹脂及びポリエステル樹脂のそれぞれと反応しうるモノマー成分を含むポリマーが存在しているところで、どちらか一方もしくは両方の樹脂の重合反応をさせることにより得る方法が好ましい。

【0050】本発明のビニル系共重合体を製造する場合に用いられる重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサノールカルボニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノールパーオキシドの如きケトンパーオキシド類、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-クミルパーオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキシド、オクタノールパーオキシド、デカノールパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノールパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、m-トリオイルパーオキシド、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ

(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエイト、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエイト、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソブタレート、*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネート、*t*-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼレートがあげられる。

【0051】本発明のトナーに用いられるハイブリッド樹脂を調製できる製造方法としては、例えば、以下の

(1)～(6)に示す製造方法を挙げることができる。

【0052】(1)ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂及びハイブリッド樹脂成分をそれぞれ製造後にブレンドする方法であり、ブレンドは有機溶剤(例えば、キシレン)に溶解・膨潤した後に有機溶剤を留去して製造される。尚、ハイブリッド樹脂成分は、ビニル系重合体とポ

リエステル樹脂を別々に製造後、少量の有機溶剤に溶解・膨潤させ、エステル化触媒及びアルコールを添加し、加熱することによりエステル交換反応を行なって合成されるエステル化合物を用いることができる。

【0053】(2)ビニル系重合体ユニット製造後に、これの存在下にポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂成分を製造する方法である。ハイブリッド樹脂成分はビニル系重合体ユニット(必要に応じてビニル系モノマーも添加できる)とポリエステルモノマー(アルコール、カルボン酸)及び/またはポ

リエステルとの反応により製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0054】(3)ポリエステルユニット製造後に、これの存在下にビニル系重合体ユニット及びハイブリッド樹脂成分を製造する方法である。ハイブリッド樹脂成分はポリエステルユニット(必要に応じてポリエステルモノマーも添加できる)とビニル系モノマー及び/または

ビニル系重合体ユニットとの反応により製造される。

【0055】(4)ビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニット製造後に、これらの重合体ユニット存在下にビニル系モノマー及び/またはポリエステルモノマー(アルコール、カルボン酸)を添加することによりハイブリッド樹脂成分が製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0056】(5)ハイブリッド樹脂成分を製造後、ビニル系モノマー及び/またはポリエステルモノマー(アルコール、カルボン酸)を添加して付加重合及び/又は縮重合反応を行うことによりビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニットが製造される。この場合、ハイブリッド樹脂成分は上記(2)乃至(4)の製造方法に

より製造されるものを使用することもでき、必要に応じて公知の製造方法により製造されたものを使用することもできる。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0057】(6)ビニル系モノマー及びポリエステルモノマー(アルコール、カルボン酸等)を混合して付加重合及び縮重合反応を連続して行うことによりビニル系重合体ユニット、ポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂成分が製造される。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0058】上記(1)乃至(5)の製造方法において、ビニル系重合体ユニット及び/またはポリエステルユニットは複数の異なる分子量、架橋度を有する重合体ユニットを使用することができる。

【0059】なお、本発明のトナーに含有される結着樹脂は、上記ポリエステルとビニル系共重合体との混合物、上記ハイブリッド樹脂とビニル系共重合体との混合物、上記ポリエステル樹脂と上記ハイブリッド樹脂に加えてビニル系共重合体の混合物を使用しても良い。

【0060】本発明のトナーに含有される結着樹脂のガラス転移温度は40～90℃が好ましく、より好ましくは45～85℃である。樹脂の酸価は1～40mg KOH/gであることが好ましい。

【0061】次に本発明に用いられるワックスについて説明する。

【0062】本発明のトナーは、一種または二種以上のワックスを含有していることが好ましい。

【0063】さらに、本発明のトナーは、低温定着性と耐ブロッキング性を両立するという観点から、示差熱分析(DSC)測定における吸熱曲線において、温度30～200℃の範囲に1個又は複数の吸熱ピークを有し、該吸熱ピーク中の最大吸熱ピークのピーク温度が60～110℃の範囲にあることが好ましい。より好ましくは65～100℃の範囲に吸熱曲線の最大ピークがあることが好ましい。最大吸熱ピークのピーク温度が60℃未満である場合はトナーの耐ブロッキング性が悪くなり、逆に最大吸熱ピークのピーク温度が110℃超の場合は定着性が低下してしまう。

【0064】本発明に用いられるワックスの一例としては、次のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス、また酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、またはそれらのブロック共重合体；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類、及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものなどが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；プランジン酸、エリオス

テアリン酸、バリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールなどの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' ジオレイルセバシン酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' ジステアリルイソフタル酸アミドなどの芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪酸炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化合物；植物性油脂の水素添加などによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物などが挙げられる。

【0065】本発明において特に好ましく用いられるワックスとしては、脂肪酸炭化水素系ワックスが挙げられる。例えば、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー触媒で重合した低分子量のアルキレンポリマー；高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー；一酸化炭素及び水素を含む合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から、あるいはこれらに水素添加して得られる合成炭化水素ワックスがよい。さらにプレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶方式により炭化水素ワ

ックスの分別を行なったものが、より好ましく用いられる。母体としての炭化水素は、金属酸化物系触媒（多くは2種以上の多元系）を使用した一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの〔例えばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）によって合成された炭化水素化合物〕；ワックス状炭化水素が多く得られるアーゲ法（同定触媒床を使用）により得られる炭素数が数百ぐらいまでの炭化水素；エチレンなどのアルキレンをチーグラー触媒により重合した炭化水素が、分岐が少なく小さく、飽和の長い直鎖状炭化水素であるので好ましい。特にアルキレンの重合によらない方法により合成されたワックスがその分子量分布からも好ましいものである。

【0066】ワックスの分子量分布では、メインピークが分子量400～2400の領域にあることが好ましく、分子量430～2000の領域にあることがより好ましい。このような分子量分布をもたせることによりトナーに好ましい熱特性を付与することができる。

【0067】また、トナーの定着時により有効に機能させるために、上記ワックスの融点は、60～110℃にあることが好ましく、65～100℃にあることがより好ましい。

【0068】ワックスは結着樹脂100質量部あたり0.1～20質量部、好ましくは0.5～10質量部使用するのが良い。

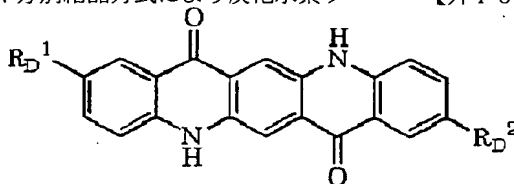
【0069】ワックスは通常、樹脂を溶剤に溶解し樹脂溶液温度を上げ、攪拌しながら添加混合する方法や、混練時に混合する方法で結着樹脂に含有される。

【0070】次に本発明に用いられる顔料について説明する。

【0071】下記一般式（3）で示されるキナクリドン系の顔料は、

【0072】

【外16】



(3)

【0073】（式中、R_D¹及びR_D²は、H又はCH₃を示す。）

【0074】耐光性にすぐれた顔料であり、古くから用いられてきている顔料であり、鮮やかなマゼンタ色を示す。特に下記式（3-1）で示される2, 9-ジメチ

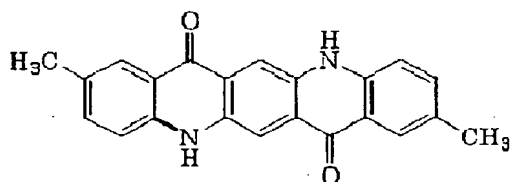
ルキナクリドンは明度、彩度が高く、色再現性の高いマゼンタ色を示す。ただ、オフセットインキ用のマゼンタの色調と比較して青みが強いという特徴を有している。

【0075】

【外17】

27

28



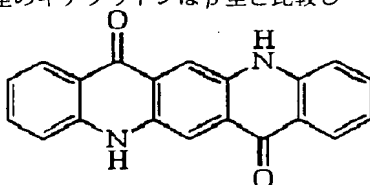
(3-1)

【0076】また、下記式(3-2)で示される無置換のキナクリドンは、 α 、 β 、 γ 型の結晶構造を取る事が知られており、 α 型より、 β 型が、 β 型より γ 型の構造の方が耐光性に優れる。一方で β 型と γ 型のキナクリドンは、X線回折スペクトルにおいて明確なピークパターンの違いを示し、色味も大きく異なる。 β 型のキナクリドンは紫味が強く、 γ 型のキナクリドンは β 型と比較し

て色味は黄味にシフトする。本発明においては、(3-2)で示される化合物が γ 型のキナクリドンであることが好ましいが、特にその結晶構造を限定するものではない。

【0077】

【外18】



(3-2)

【0078】一方で、プロセスインキ用マゼンタ顔料として、これまでカーミン系の顔料やナフトール系の顔料が広く用いられているが、これをトナーに応用した場合には、赤味が強すぎて、青色領域の再現性が大きく狭まるという欠点を有している。加えて、これらの顔料は一般に耐光性に乏しく、キナクリドン系の顔料と比較するとその差は歴然である。

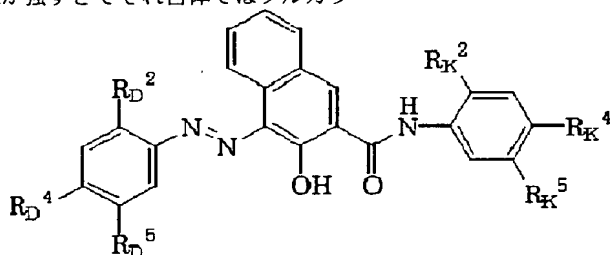
【0079】一般式(1)で示される化合物は、ナフトールA S顔料と呼ばれている顔料群の中のひとつであり、また一般式(2)で示される化合物は、 β -ナフトール系のレーキ顔料と呼ばれている顔料群の中のひとつであり、様々な分野で用いられている顔料である。これらをトナーに応用した例もいくつか報告されているが、これらの顔料は、赤味が強すぎてそれ自体ではフルカラ

一用としては不適である。しかしながら、一般式(3)で示される顔料と併用するとマゼンタの色調を目的とするプロセスインキのマゼンタの色調と合致させることが出来る。

【0080】本発明者らは、耐光性に優れ、明度、彩度が高く、色再現性の広いマゼンタトナーであって、プロセスインキのマゼンタの色相と一致したマゼンタトナーについて鋭意検討した結果、下記一般式(1)又は下記一般式(2)で示される化合物と、一般式(3)で示される化合物とを混合し、均一に分散せしめたときに、良好な色相のトナーになり得ることを見出した。

【0081】

【外19】



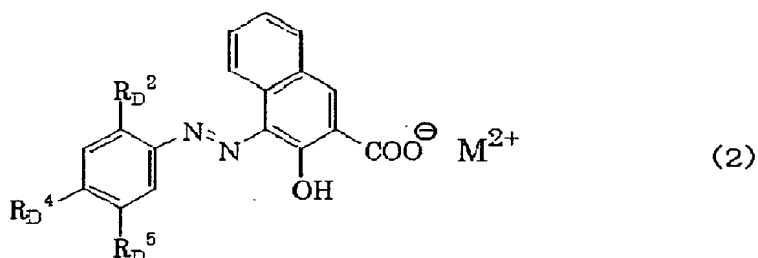
(1)

【0082】(式中、 R_D^2 は、H又は OCH_3 を示し、 R_D^4 は、H又は $CONH_2$ を示し、 R_D^5 は、H、 $SO_2N(C_2H_5)_2$ 、 C_6H_5 、 $CONH_2$ 又は $CONHC_6H_4-(p)CONH_2$ を示し、 R_K^2 は、H、 OCH_3 、 CH_3 又は OC_2H_5 を示し、 R_K^4 は、H、 OCH_3 又はCl

を示し、 R_K^5 は、H、 OCH_3 、Cl又は NO_2 を示す。)

【0083】

【外20】



【0084】(式中、 R_D^2 は、H又は SO_3^- を示し、 R_D^4 は、H、Cl又は CH_3 を示し、 R_D^5 は、H、Cl、 CH_3 、 C_2H_5 又は SO_3^- を示し、Mは、Ba、Ca、Sr、Mn又はMgを示す。

(但し、 R_D^2 又は R_D^5 の一方は、 SO_3^- である。)

【0085】一般式(1)又は一般式(2)以外の顔料では、たとえ色味の調整が可能であったとしても、耐光性との両立が不可能である。一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)で示される化合物は、各々オイルレス定着用を目的として設計したバインダー樹脂中での分散性が良好であり、OHTの透明性にも優れる。

【0086】本発明においては、一般式(1)で表される化合物(化合物(1))と化合物(3)、あるいは、一般式(2)で表される化合物(化合物(2))と化合物(3)が、好ましくは5:95乃至70:30の質量比で混合されていることが良く、より好ましくは10:90乃至60:40、さらに好ましくは15:85乃至50:50が良い。

【0087】化合物(1)又は化合物(2)の割合が5より小さいときは、本発明の目的のひとつである色調のコントロールが不充分であり、プロセスインキの色調とは大きく違いが生じる場合がある。逆に化合物(1)又は化合物(2)の割合が70より大きい時はトナー耐光性が低下してしまう場合がある。加えて、カラー画像の場合は、色材の3原色である、イエロー、マゼンタ、シアンの3色又はそれに黒を加えた4色で色再現するため、マゼンタの色調が大きく赤色に変化しすぎると、シアンとの減法混色によって出力可能な青系の色の再現性が大きく低下してしまい、好ましくない。

【0088】本発明のトナーにおいては、化合物(1)と化合物(3)の混合物、又は化合物(2)と化合物(3)の混合物が、結着樹脂100質量部に対して、合計して好ましくは2~15質量部、より好ましくは2.5~12質量部、さらに好ましくは3~10質量部含有されていることが良い。

【0089】化合物(1)と化合物(3)の含有量の合計、又は化合物(2)と化合物(3)の含有量の合計が2質量部より少ない場合には、トナーの着色力が低下する場合があります、高画像濃度の高品位画像が得られ難い。逆に、15質量部より多い場合には、トナーの透明性が低下してしまい、トランスペアレンシー透明性が低下してしまう。加えて、人間の肌色に代表される様な、中間色の再現性も低下してしまう。更にはトナーの帯電性も不安定になり低温低湿環境下でのカブリ、高温高湿環境下でのトナー飛散といった問題も引き起こす。

【0090】化合物(1)と化合物(2)と化合物(3)は各々優れた分散性を示し、トナー表面からの脱離も少なく、カブリ、ドラム汚染、クリーニング不良といった種々の問題を引き起こしにくい。さらに化合物(1)及び化合物(3)を含有する、又は化合物(2)及び化合物(3)を含有するようなトナーを二成分系現像剤として用いるときにも、キャリア汚染といった問題を引き起こすこともなく、長期の耐久において安定した帯電特性を示す。

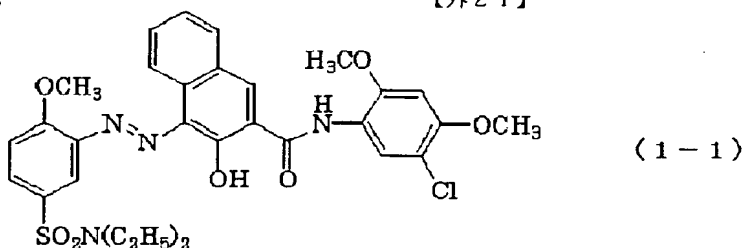
【0091】また本発明のトナーは、耐光性にも優れ、画像サンプルを市販のウェザーメーターで、JIS K 7102にほぼ準じて、長期の暴露テストを行った際も、ほとんど色彩の変化は見られない。

【0092】一般式(1)で示される化合物は、好ましくは下記式(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5)であることが好ましく、一般式(2)で示される化合物は、好ましくは下記式(2-1)で表されている化合物であることが、色調のコントロール、帯電の安定化等々の点で望ましい。

【0093】ただ、本発明においては一般式(1)又は一般式(2)の化合物を以下の化合物に限定するものではない。

【0094】

【外21】

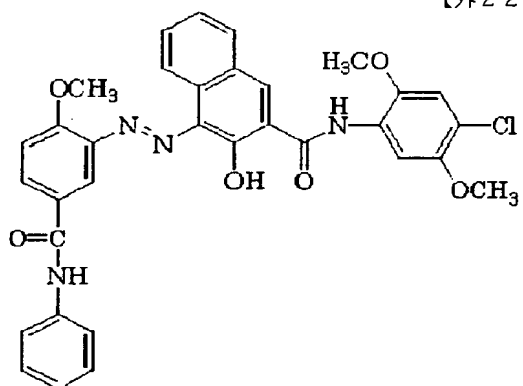


31

32

【0095】

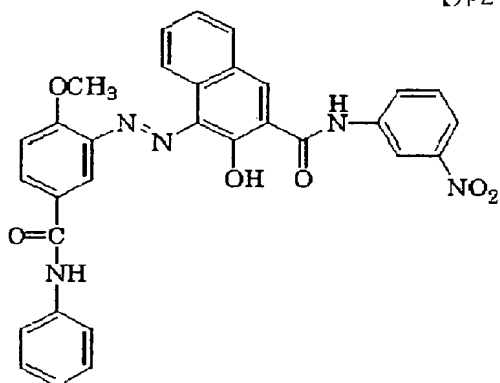
【外22】



(1-2)

【0096】

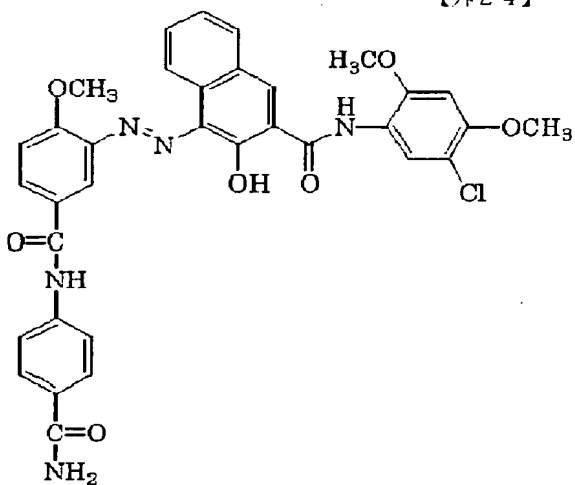
【外23】



(1-3)

【0097】

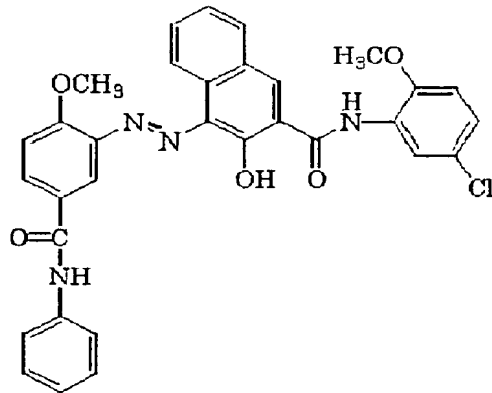
【外24】



(1-4)

【0098】

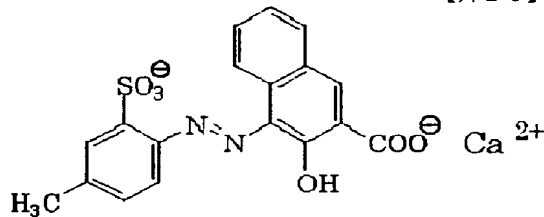
【外25】



(1-5)

【0099】

【外26】



(2-1)

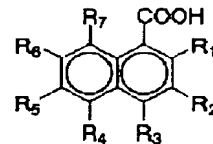
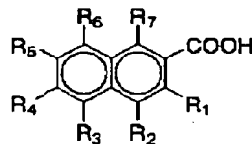
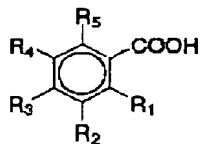
20

【0100】本発明のトナーにおいては、芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物を含有していることが好ましい。これは、帯電制御剤として機能するばかりでなく、一般式(1)、一般式(2)及び一般式(3)で示される化合物の分散性向上にも寄与する。

【0101】芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物が顔料の分散性を向上させる理由は定かではないが、結着樹脂と芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物との相互作用

化合物(5)

化合物(6)



化合物(7)

【0104】〔式中、R₁乃至R₇は同一又は異なる基を示し、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、-OH、-NH₂、-NH(CH₃)、-N(CH₃)₂、-OCH₃、-O(C₂H₅)、-COOH又は-CONH₂を示す。〕

【0105】好ましいR₁としては、ヒドロキシル基、アミノ基及びメトキシ基が挙げられるが、中でもヒドロキシル基が好ましい。芳香族カルボン酸としては、特にジ-tert-ブチルサリチル酸の如きジアルキルサリチル酸が好ましい。

【0106】有機金属化合物を形成する金属としては、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Pb²⁺、Fe²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Al³⁺、Cr³⁺、Fe³⁺、Zr⁴⁺があげられる。本発明においては、有機金属化合物として、ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物が好ましい。

によって、一部架橋反応が進み、混練時の着色剤にかかるシェアーを増大させることによって、難分散性の一般式(1)、(2)及び(3)の化合物の分散性が上がったものと考えられる。

【0102】芳香族カルボン酸としては、下記3種の化合物(5)～(7)が挙げられる。

【0103】

【外27】

【0107】芳香族カルボン酸の金属化合物は、例えば、芳香族カルボン酸を水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ、2価以上の金属原子を溶融している水溶液を水酸化ナトリウム水溶液に滴下し、加熱攪拌し、次に水溶液のpHを調整し、室温まで冷却した後、ろ過水洗することにより芳香族カルボン酸の金属化合物を合成し得る。ただし、上記の合成方法だけに限定されるものではない。

【0108】有機金属化合物は、結着樹脂100質量部当たり0.5～10質量部、好ましくは1～9質量部、より好ましくは1.5～8質量部使用するのがトナーの粘弾性特性及び摩擦帯電特性を調整する点で好ましい。

【0109】0.5質量部より少ない時は、帯電制御剤としてあまり機能しないばかりでなく、良好な顔料分散性が達成できない。一方、10質量部より多いときは、架橋が進みすぎてしまい、トナーとしての定着性が

損なわれてしまう。

【0110】本発明のトナーは、その帯電性をさらに安定化させる為に必要に応じて上記の有機金属化合物以外の化合物を荷電制御剤として用いても良い。

【0111】本発明に使用するカラートナー粒子を作製するには、結着樹脂及び着色剤としての顔料、ワックス、さらに必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤等をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融・捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料を分散せしめ、冷却固化後粉碎及び厳密な分級を行ってカラートナー粒子を得ることができる。

【0112】カラートナー粒子中の顔料粒子の分散状態を向上させるには、第1の結着樹脂と、分散媒に対して不溶性の顔料粒子5～50質量%を含有するペースト顔料とを、混練機または混合機に仕込み、非加圧下で混合しながら加熱して第1の結着樹脂を溶融させ、ペースト顔料（すなわち液相中の顔料）を、加熱されている第1の結着樹脂の溶融樹脂相に移行させた後、第1の結着樹脂及び顔料粒子を溶融混練し、液体分を除去蒸発させて乾燥し、第1の結着樹脂及び顔料粒子を有する第1の混練物を得、次いで第1の混練物に第2の結着樹脂、さらに必要に応じて荷電制御剤の如き添加物等を加えた混合物を、加熱溶融混練して第2の混練物を得、得られた第2の混練物を冷却後粉碎及び分級してトナー化することが好ましい。ここで、第1の結着樹脂と第2の結着樹脂は、同じであっても異なる樹脂であっても構わない。

【0113】上記ペースト顔料は、顔料粒子製造工程において該顔料粒子がただの一度も乾燥工程を経ずに存在している状態が望ましい。換言すれば、顔料粒子がほぼ一次粒子の状態ですべてペースト顔料に対して5～50質量%存在している状態である。ペースト顔料中の残りの約50～95質量%は若干の分散剤及び助剤などと共に大部分の揮発性の液体が占めている。該揮発性の液体は、一般の加熱によって蒸発する液体であれば特に何ら限定するものではないが、エコロジー的にも好ましく用いられる液体は水である。

【0114】混練装置としては、加熱ニーダー、一軸押し出し機、二軸押し出し機、ニーダーなどが挙げられ、特に好ましくは加熱ニーダーが挙げられる。

【0115】本発明のマゼンタトナーは、重量平均粒径が4～10 μm であることが好ましく、個数平均粒径が3.5～9.5 μm であることが好ましい。

【0116】トナーの重量平均粒径が10 μm より大きい場合は、高画質化に寄与し得る微粒子が少ないことを意味し、高い画像濃度が得られ易く、トナーの流動性に優れるというメリットがあるものの、感光ドラム上の微細な静電荷像上に忠実に付着しづらく、ハイライト部の再現性が低下し、さらに解像性も低下する場合がある。また、必要以上にトナーが静電荷像に乗りすぎが起こ

り、トナー消費量の増大を招きやすい傾向にもある。

【0117】逆にトナーの重量平均粒径が4 μm より小さい時には、トナーの単位質量あたりの帯電量が高くなり、画像濃度の低下、特に低温低温下で画像濃度が低下してしまう場合がある。これでは、特にグラフィック画像の如き画像面積比率の高い用途には不向きである。

【0118】さらに重量平均粒径が4 μm より小さい時には、キャリアなどの帯電付与部材との接触帯電がスムーズに行われにくく、十分に帯電し得ないトナーが増大し、非画像部への飛び散りによるカブリが目立つようになる。これに対処すべくキャリアの比表面積を稼ぐためにキャリアの小径化が考えられるが、重量平均粒径が4 μm 未満のトナーでは、トナー自己凝集も起こり易く、キャリアとの均一混合が短時間では達成されにくく、トナーの連続補給耐久においては、カブリが生じてしまう傾向にある。

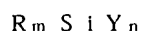
【0119】また本発明のトナーは、重量平均粒径が4 μm 以下の粒径のトナーを全粒子数の5～50個数%、好ましくは5～25個数%含有することが好ましい。重量平均粒径が4 μm 以下の粒径のトナーが5個数%未満であると、高画質のために必須な成分である微小のトナー粒子が少ないことを意味し、特に、コピー又はプリンアウトを続けることによってトナーが連続的に使われるに従い、有効なトナー粒子成分が減少して、本発明で示すトナーの粒度分布のバランスが悪化し、画質がしだいに低下する傾向を示す。

【0120】また、重量平均粒径が4 μm 以下の粒径のトナーが50個数%を超えると、トナー粒子相互の凝集状態が生じ易く、本来の粒径以上のトナー塊として、挙動することも多くなり、その結果、荒れた画像が形成されやすく、解像性を低下させたり、又は静電荷像のエッジ部と内部との濃度差が大きくなり、中抜け気味の画像となり易い。さらに、重量平均粒径12.70 μm 以上の粒子が7体積%以下であることが画質向上の上で好ましい。

【0121】さらに、本発明のトナー粒子には、流動性向上剤が外添されていることが画質向上、高温環境下での保存性の点で好ましい。流動性向上剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機微粉体が好ましい。該無機微粉体は、シランカップリング剤、シリコーンオイル又はそれらの混合物の如き疎水化剤で疎水化されていることが好ましい。

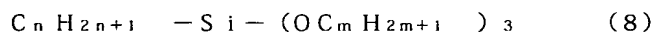
【0122】疎水化剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤の如きカップリング剤が挙げられる。

【0123】具体的に例えばシランカップリング剤としては、一般式



〔式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1～3の整数を

示し、Yはアルキル基、ビニル基、フェニル基、メタアクリル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基又はこれらの誘導体を示し、nは1～3の整数を示す。)で表されるものが好ましい。例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシシ



〔式中、nは4～12の整数を示し、mは1～3の整数を示す。〕で示されるアルキルアルコキシシランカップリング剤である。該アルキルアルコキシシランカップリング剤において、nが4より小さいと、処理は容易となるが疎水化度が低く、好ましくない。nが12より大きいと、疎水性が十分になるが、酸化チタン微粒子同士の合一が多くなり、流動性付与能が低下しやすい。mは3より大きいと、該アルキルアルコキシシランカップリング剤の反応性が低下して疎水化を良好に行いにくくなる。より好ましくはアルキルアルコキシシランカップリング剤はnが4～8であり、mが1～2であるのが良い。

【0126】アルキルアルコキシシランカップリング剤の処理量も、無機微粉体100質量部に対して、好ましくは1～60質量部、より好ましくは3～50質量部が良い。

【0127】疎水化処理は1種類の疎水化剤単独で行っても良いし、2種類以上の疎水化剤を使用しても良い。例えば1種類のカップリング剤単独で疎水化処理を行っても良いし、2種類のカップリング剤で同時に、または

【0128】流動化剤は、トナー粒子100質量部に対して0.01～5質量部添加することが好ましく、0.05～3質量部添加することがより好ましい。

【0129】本発明のカラートナーは、一成分系現像剤及び二成分系現像剤に適用できるものであり、特に何らこれを限定するものではないが、本発明のカラートナーを二成分系現像剤に用いる場合に、併用されるキャリアとしては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガ、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金または酸化物及びフェライトなどが使用できる。

【0130】特に、マンガ、マグネシウム及び鉄成分を主成分として形成されるMn-Mg-Feの3元素の磁性フェライト粒子がキャリア粒子として好ましい。磁性キャリア粒子は、樹脂で被覆されていることが好ましく、樹脂としてはシリコーン樹脂が好ましい。特に、含窒素シリコーン樹脂または、含窒素シランカップリング剤とシリコーン樹脂とが反応することにより生成した変

ロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0124】その処理量は、無機微粉体100質量部に対して、好ましくは1～60質量部、より好ましくは3～50質量部である。

【0125】本発明において特に好適なのは、一般式(8)で示される化合物であり、

性シリコーン樹脂が、本発明のカラートナーへのマイナスの摩擦電荷の付与性、環境安定性、キャリアの表面の汚染に対する抑制の点で好ましい。

【0131】磁性キャリアは、平均粒径が15乃至60μm(より好ましくは、25乃至50μm)がトナーの重量平均粒径との関係で好ましい。磁性粒子を上記の平均粒径及び特定の粒度分布を有するように調製する方法としては、例えば、篩を用いることによる分級によって行うことが可能である。特に、精度良く分級を行うために、適当な目開きの篩を用いて複数回くり返してふるうことが好ましい。また、ふるいの開口の形状をメッキ等によって制御したものを使うことも有効な手段である。

【0132】二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2～15質量%、好ましくは4～13質量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2%未満では画像濃度が低くなりやすく、15質量%を超える場合ではカブリや機内飛散が増加しやすい。

【0133】本発明のトナーを用いることのできる画像形成装置の好ましい一具体例を図1を参照しながら、以下に説明する。

【0134】図1に示す画像形成装置は、下部のデジタルカラー画像プリンタ部(以下単に「プリンタ部」という。)Iと、上記のデジタルカラー画像リーダ部(以下単に「リーダ部」という。)IIとを備えており、例えば、リーダ部IIで読み取った原稿Dの画像に基づき、プリンタ部Iによって記録材Pに画像を形成する。

【0135】以下、プリンタ部Iの構成、つづいてリーダ部IIの構成を説明する。

【0136】プリンタ部Iは、矢印R1方向に回転駆動される静電荷像担持体としての感光ドラム1を有する。感光ドラム1の周囲には、その回転方向に沿って順に、一次帯電器(帯電手段)2、露光手段3、現像装置(現像手段)4、転写装置5、クリーニング器6、前露光ランプ7等が配置されている。転写装置5の下方(すなわちプリンタ部Iの下半部)には、記録材Pの給送搬送部8が配置され、さらに転写装置5の上部には分離手段9が設置され、また分離手段9の下流側(記録材Pの搬送方向についての下流側)には加熱加圧定着器10及び排紙部11が配置されている。

【0137】感光ドラム1は、アルミニウム製のドラム状の基体1aと、その表面を覆うOPC（有機光半導体）の感光体1bとを有し、駆動手段（不図示）によって矢印R1方向に所定のプロセススピード（周速度）で回転駆動されるように構成されている。

【0138】一次帯電器2は、感光ドラム1に対向する部分が開口したシールド2aと、シールド2aの内側に感光ドラム1の母線と平行に配置された放電ワイヤ2bと、シールド2aの開口部に配置されて帯電電位を規制するグリッド2cとを有するコロナ帯電器である。一次帯電器2は、電源（不図示）によって帯電バイアスが印加され、これにより、感光ドラム1表面を所定の極性、所定の電位に均一に帯電するようになっている。

【0139】露光手段3は、後述のリーダ部11からの画像信号に基づいてレーザ光を発光するレーザ出力部（不図示）と、レーザ光を反射するポリゴンミラー3aと、レンズ3bと、ミラー3cとを有する。露光手段3は、このレーザ光が感光ドラム1表面を照射することによって感光ドラム1を露光し、露光部分の電荷を除去して静電潜像を形成するように構成されている。本実施例では、感光ドラム1表面に形成される静電潜像は、原稿の画像に基づいて、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラックの4色に色分解され、それぞれの色に対応した静電潜像が順次形成されるようになっている。

【0140】現像装置4は、感光ドラム1の回転方向（矢印R1方向）に沿って上流側から順にイエロートナー、シアントナー、マゼンタトナー、ブラックトナーの各色トナー（現像剤）を収納した現像器4Y、4C、4M、4Bkを備えている。各現像器4Y、4C、4M、4Bkは、それぞれ感光ドラム1表面に形成された静電荷像を現像するためのトナーを有する現像剤を担持している現像スリーブ4aを有し、静電荷像の現像に供せられる所定の色の現像剤が偏心カム4bによって、択一的に感光ドラム1表面に近接する現像位置に配置されている。現像スリーブ4aに担持されている現像剤のトナーが静電荷像を現像し、顕像としてのトナー像（可視画像）を形成するように構成されている。現像に供せられる現像器以外の他の3色の現像器は、現像位置から退避するようになっている。

【0141】転写装置5は、表面に転写材Pを担持する転写ドラム（転写材担持体）5a、感光ドラム1上のトナー像を転写材Pに転写する転写帯電器（転写帯電手段）5b、転写材Pを転写ドラム5aに吸着させるための吸着帯電器5cとこれに対向する吸着ローラ5d、内側帯電器5e、外側帯電器5fを有し、矢印R5方向に回転駆動されるように軸支された転写ドラム5aの周面開口域には誘電体からなる転写材担持シート5gが円筒状に一体的に張設されている。転写材担持シート5gは、ポリカーボネートフィルムの如き誘電体シートを使用している。転写装置5は転写ドラム5a表面に転写材、

Pを吸着して担持するように構成されている。

【0142】クリーニング器6は、転写材Pに転写されずに感光ドラム1表面に残った残留トナーを掻き落とすクリーニングブレード6a、及び掻き落したトナーを回収するクリーニング容器6bを備えている。

【0143】前露光ランプ7は、一次帯電器2の上流側に隣接して配置され、クリーニング器6によって清掃された感光ドラム1表面の不要な電荷を除去する。

【0144】給紙搬送部8は、大きさの異なる転写材Pを積載収納する複数の給紙カセット8a、給紙カセット8a内の転写材Pを給紙する給紙ローラ8b、多数の搬送ローラ、そしてレジストローラ8c等を有し、所定の大きさの転写材Pを転写ドラム5aに供給する。

【0145】分離手段9は、トナー像が転写された後の転写材Pを転写ドラム5aから分離するための分離帯電器9a、分離爪9b、そして分離押上げ部9c等を有する。

【0146】加熱加圧定着器10は、内側にヒータを有する定着ローラ10aと、定着ローラ10aの下方に配置され、転写材Pを定着ローラ10aに押し付ける加圧ローラ10bとを有する。

【0147】排紙部11は、加熱加圧定着器10の下流側に配置された、搬送パス切替えガイド11a、排出ローラ11b、排紙トレイ11c等を有する。また、搬送パス切替えガイド11aの下方には、1枚の転写材Pに対してその両面に画像形成を行うために搬送縦パス11d、反転パス11e、積載部材11f、中間トレイ11g、さらに搬送ローラ11h、11i、反転ローラ11j等が配置されている。

【0148】また、感光ドラム1周囲における、一次帯電器2と現像装置4との間には、感光ドラム表面の帯電電位を検出する電位センサS1が、また現像装置4と転写ドラム5aとの間には、感光ドラム1上のトナー像の濃度を検知する濃度センサS2が、それぞれ配置されている。

【0149】つづいて、リーダ部11について説明する。プリンタ部1の上方に配置されたリーダ部11は、原稿Dを載置する原稿台ガラス12a、移動しながら原稿Dの画像面を露光走査する露光ランプ12b、原稿Dからの反射光をさらに反射させる複数のミラー12c、反射光を集光するレンズ12d、そしてレンズ12dからの光に基づいてカラー色分解画像信号を形成するフルカラーセンサ12e等を有する。カラー色分解画像信号は、増幅回路（不図示）を経て、ビデオ処理ユニット（不図示）によって処理を施され、上述のプリンタ部1に送出されるようになっている。

【0150】次に、上述構成の画像形成装置の動作を説明する。以下の説明においては、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラックの順に4色フルカラーの画像を形成するものとする。

【0151】リーダ部11の原稿台ガラス12aに載置された原稿Dの画像は、露光ランプ12bによって照射され、色分解されてまずイエローの画像がフルカラーセンサ12eによって読み取られ、所定の処理を施され画像信号としてプリンタ部1に送られる。

【0152】プリンタ部1では、感光ドラム1が矢印R1方向に回転駆動され、一次帯電器2によって表面が均一に帯電される。上述のリーダ部11から送られてきた画像信号に基づいて、露光手段3のレーザ出力部からレーザ光が照射され、ポリゴンミラー3a等を介して帯電済の感光ドラム1表面を光像Eによって露光する。感光ドラム1表面の露光を受けた部分は、電荷が除去され、これによりイエローに対応した静電荷像が形成される。現像装置4においては、イエローの現像器4Yが所定の現像位置に配置され、その他の現像器4C、4M、4Bkは現像位置から退避される。感光ドラム1上の静電荷像は、現像器4Yによってイエローのトナーが付着され、顕像化されてイエロートナー像となる。この感光ドラム1上のイエロートナー像は、転写ドラム5aに担持された転写材Pに転写される。転写材Pは、原稿画像に適した大きさの転写材Pが所定の給紙カセットを8aから給紙ローラ8b、搬送ローラ、そしてレジストロー8c等を介して所定のタイミングで転写ドラム5aに供給されたものである。このようにして供給された転写材Pは、転写ドラム5aの表面に巻き付くように吸着されて矢印R5方向に回転し、転写帯電器5bによって感光ドラム1上のイエロートナー像が転写される。

【0153】一方、イエロートナー像が転写された後の感光ドラム1は、クリーニング器6によって表面の残留トナーが除去され、さらに前露光ランプ7によって不要な電荷が除去され、一次帯電から始まる次の画像形成に供される。

【0154】以上のリーダ部11による原稿画像の読取りから、転写ドラム5a上の転写材Pに対するトナー像の転写、さらには感光ドラム1の清掃、除電に至る各プロセスが、イエロー以外の他の色、すなわちシアン、マゼンタ、ブラックについても同様に行われ、転写ドラム5a上の転写材Pには、イエロートナー、シアントナー、マゼンタトナー及びブラックトナーの4色のトナー像が重なるようにして転写される。

【0155】4色のトナー像の転写を受けた転写材Pは、分離帯電器9a、分離爪9b等によって転写ドラム5aから分離され、未定着のトナー像を表面に担持した状態で定着器10に搬送される。転写材Pは、加熱加圧定着器10の定着ローラ10a及び加圧ローラ10bによって加熱加圧され、カラートナー像が溶融されて定着され、フルカラー画像が転写材の一方の面に形成される。定着後の記録材Pは、排出ローラ11bによって排紙トレイ11c上に排出される。

【0156】次に、図2を参照して加熱加圧定着装置1

0について説明する。

【0157】図2において、カラートナー像と接触する定着ローラ10aは、例えばアルミニウム製の芯金31上の1mm厚のHTV（高温加硫型）シリコンゴム層32、この外側に特定の付加型シリコンゴム層33を有し、直径60mmに形成されている。

【0158】一方、加圧ローラ10bは、例えば、アルミニウム製の芯金34上に、1mm厚のHTVと、さらに厚さ1mmの前述の特定の付加型シリコンゴム層35を設け、直径60mmに形成されている。

【0159】上述の定着ローラ10aには、発熱手段である搬送ローラヒータ36が芯金31内に配設され、加圧ローラ10bには、同じくヒータ37が芯金34内に配設されて記録材Pの両面からの加熱を行っている。加圧ローラ10bに当接されたサーミスタ38によって加圧ローラ10bの温度が検知され、この検知温度に基づいて制御装置39によりハロゲンヒータ36、37が制御され、定着ローラ10a及び加圧ローラ10bの温度がともに170℃の一定に維持されるように制御される。なお、定着ローラ10aと加圧ローラ10bとは、加圧機構（不図示）によって総圧約80kgで加圧されている。

【0160】また、図2において、Oはオイル塗布装置であり、Cはクリーニング装置であり、C1は加圧ローラ10bのオイル汚れを除去するクリーニングブレードである。オイル塗布装置Oは、オイルパン40内のジメチルシリコンオイル41をオイル汲み上げローラ50、42及びオイル塗布ローラ43を経由させてオイル塗布量調整ブレード44でオイル塗布量を規制して定着ローラ10aに塗布する。クリーニング装置Cは、突当ローラ45によって定着ローラ10aに当接されたウエブ46によって定着ローラ10a表面を清掃する。

【0161】上述の定着装置10では、未定着トナー像を表面に担持した転写材Pは、定着ローラ10aと加圧ローラ10bとの間の定着ニップに挟持搬送され、このとき表裏両面から加熱加圧されてトナーの定着が行われる。この際、定着ローラ10a、加圧ローラ10bに付着したトナーは、それぞれクリーニング装置C、クリーニングブレードC1によって除去される。

【0162】以上、転写材の一方の面のみにフルカラー画像を形成するものについて説明したが、次にこのフルカラー画像を転写材の表面及び裏面の両方に形成する方法及び装置について図1を参照しながら説明する。

【0163】転写材Pの両面にフルカラー画像を形成する場合は、加熱加圧定着器10は排出後の転写材Pを、すぐに搬送パス切替えガイド11aを駆動し、搬送パス11dを経て、反転パス11eに一旦導いた後、反転ローラ11jの逆転により、送り込まれた際の後端を先頭にして、送り込まれた方向と反対向きに退出させ、中間トレイ11gに収納する。その後、中間トレイ11gの

一方の面にフルカラー画像を有する転写材Pは転写ドラム5aに送られ、他方の面に再度上述の画像形成プロセスによりイエロートナー、シアントナー及びマゼンタトナーのカラートナーが転写され、さらにブラックトナーが転写される。転写材Pのフルカラー画像が転写ドラム5aに接触するので、定着時にフルカラー画像面に付着したシリコンオイルが転写ドラム5aに付着し、転写工程を通常に阻害しやすいが、本発明のカラートナーは、シリコンオイルの吸収性に優れているので、転写ドラム5aに付着するシリコンオイル量は従来と比較して極めて少ない。

【0164】転写材の他方の面に未定着のカラートナー画像を有する転写材Pは、転写ドラム5aから分離され、加熱加圧定着器10へ送られ、未定着のカラートナー画像は、転写材の他方の面に加熱加圧定着され、転写材Pの両面にフルカラー画像が形成される。その際、本発明のカラートナーは、特定な疎水性アルミナ微粉体がカラートナー粒子に外添され、特定な粒度分布と、特定な粘弾性特性を有しているので、両面が良好におこなえ、定着ローラ10a及び加圧ローラ10bへの転写材Pの巻き付きが抑制され、オフセット現象の発生も良好に防止されるものである。

【0165】本発明のカラートナーを使用すると、転写ドラム5aの転写材担持シート5gのシリコンオイル等の汚染は従来と比較して極めて少ないが、必要によりファブラス13aとバックアップブラシ13b及びオイル除去ローラ14aとバックアップブラシ14bによって清掃を行う。このような清掃は、必要により画像形成前もしくは画像形成後に行い、またジャム（紙づまり）発生した場合には随時行う。

【0166】次に各物性の測定方法について以下に説明する。

【0167】トナーの粘弾性の測定方法

トナーを直径25mm、厚さ約2～3mmの円板状の試料に加圧成形する。次にパラレルプレートにセットし、50～200℃の温度範囲内で徐々に昇温させ、温度分散測定を行う。昇温速度は2℃/minとし、角周波数(ω)は6.28rad/secに固定し、歪率は自動とする。横軸に温度、縦軸に貯蔵弾性率(G')を取り、各温度における値を読み取る。測定にあたっては、RDA-11（レオメトリックス社製）を用いる。本発明においては、特に測定装置を限定するものではない。

【0168】トナーの吸熱ピークの測定方法

示差走査熱量計（DSC測定装置）、DSC-7（パーキンエルマー社製）を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0169】測定試料は2～10mg、好ましくは5mgを精密に秤量する。

【0170】これをアルミパンに入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30～20

0℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。

【0171】この昇温過程で、温度30～200℃の範囲におけるDSC曲線のメインピークの吸熱ピークが得られる。

【0172】GPC測定

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。

【0173】40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05～0.6質量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を約50～200 μ l注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数（リテンションタイム）との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製或いはPressure Chemical Co.製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものを、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

【0174】カラムとしては、 $10^3 \sim 2 \times 10^6$ の分子量領域を的確に測定するために、市販のポリスチレンジェルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807の組み合わせや、Waters社製の μ -styragel 500、 10^3 、 10^4 、 10^5 の組み合わせを挙げることができる。

【0175】トナー粒度分布の測定

本発明において、トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンターTA-11型（コールター社製）を用いて行うが、コールターマルチサイザー（コールター社製）を用いることも可能である。電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON R-11（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記測定装置によりアパーチャーとして100 μ mアパーチャーを用いて、2.00 μ m以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径（D4）（各チャネル

ルの中央値をチャンネル毎の代表値とする)を求めた。

【0176】チャンネルとしては、2.00~2.52 μm ; 2.52~3.17 μm ; 3.17~4.00 μm ; 4.00~5.04 μm ; 5.04~6.35 μm ; 6.35~8.00 μm ; 8.00~10.08 μm ; 10.08~12.70 μm ; 12.70~16.00 μm ; 16.00~20.20 μm ; 20.20~25.40 μm ; 25.40~32.00 μm ; 32.00~40.30 μm の13チャンネルを用いる。

【0177】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0178】(ハイブリッド樹脂製造例1) ビニル系共重合体として、スチレン1.9mol、2-エチルヘキシルアクリレート0.21mol、フマル酸0.15mol、 α -メチルスチレンの2量体0.03mol、ジクミルパーオキサイド0.05molを滴下ロートに入れる。また、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン7.0mol、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン3.0mol、テレフタル酸3.0mol、無水トリメリット酸2.0mol、フマル酸5.0mol及び酸化ジブチル錫0.2gをガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、145℃の温度で攪拌しつつ、先の滴下ロートよりビニル系樹脂の単量体、架橋剤及び重合開始剤を4時間かけて滴下した。次いで200℃に昇温を行い、4時間反応せしめてハイブリッド樹脂(1)を得た。GPCによる分子量測定の結果を表1に示す。

【0179】(ハイブリッド樹脂製造例2) スチレン3.8mol、 α -メチルスチレンの2量体0.07mol、ジクミルパーオキサイド0.1molを使用すること以外は、ハイブリッド樹脂製造例1と同様に反応させ、ハイブリッド樹脂(2)を得た。GPCによる分子量測定の結果を表1に示す。

【0180】(ハイブリッド樹脂製造例3) フマル酸5.0molに代えてマレイン酸4.0molとイタコン酸3.5molを使用すること、ジクミルパーオキサ

イド0.05molに代えてイソブチルパーオキサイド0.1molを使用すること以外は、ハイブリッド樹脂製造例1と同様に反応させ、ハイブリッド樹脂(3)を得た。GPCによる分子量測定の結果を表1に示す。

【0181】(ハイブリッド樹脂製造例4) テレフタル酸3.0mol、無水トリメリット酸2.0mol、の替わりに無水トリメリット酸5.2molにしてハイブリッド樹脂製造例1と同様に反応させ、ハイブリッド樹脂(4)を得た。GPCによる分子量測定の結果を表1に示す。

【0182】(ポリエステル樹脂製造例1) ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン3.6mol、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1.6mol、テレフタル酸1.7mol、無水トリメリット酸1.1mol、フマル酸2.4mol及び酸化ジブチル錫0.1gをガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。窒素雰囲気下で、215℃で5時間反応させ、ポリエステル樹脂(5)を得た。GPCによる分子量測定の結果を表1に示す。

【0183】(ポリエステル樹脂製造例2) ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1.6mol、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン3.3mol、テレフタル酸1.6mol、無水トリメリット酸0.3mol、フマル酸3.2molのモノマー構成で上記と同様に反応させ、ポリエステル樹脂(6)を得た。GPCによる分子量測定の結果を表1に示す。

【0184】(ビニル系樹脂の製造例1) スチレン2.2mol、2-エチルヘキシルアクリレート0.23mol、ジクミルパーオキサイド0.08mol、酸化ジブチル錫3.2gを、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した3リットルの4つ口フラスコに入れ、マントルヒーター中で、窒素雰囲気にて225℃の温度で攪拌しつつ反応させ、ビニル系樹脂(7)を得た。GPCによる分子量測定の結果を表1に示す。

【0185】

【表1】

	分子量測定結果(GPC)			
	Mw ($\times 10^3$)	Mn ($\times 10^3$)	メインピーク 分子量 ($\times 10^3$)	Mw/Mn
ハイブリッド樹脂(1)	83.0	3.1	15.4	26.77
ハイブリッド樹脂(2)	72.1	3.2	15.1	22.53
ハイブリッド樹脂(3)	108.1	4.2	30.3	25.74
ハイブリッド樹脂(4)	294.9	4.5	89.4	65.53
ポリエステル樹脂(5)	25.7	3.2	6.4	8.03
ポリエステル樹脂(6)	4.3	2.2	3.1	1.95
ビニル系樹脂(7)	19.0	2.7	9.1	7.04

【0186】本発明に用いたワックスを表2に示す。

【0187】

【表2】

	融点	ワックスの種類
ワックス(A)	74.3℃	精製ノルマルパラフィン
ワックス(B)	72.8℃	エステルワックス
ワックス(C)	58.9℃	パラフィン
ワックス(D)	95.2℃	ポリエチレン
ワックス(E)	111.4℃	アルコール変性 PE

【0188】＜実施例1＞以下の方法でマゼンタトナー1を調製した。

20

30

- ・ハイブリッド樹脂(1) 70質量部
- ・化合物(1-1)を含有する顔料スラリーから水のある程度除去し、ただの一度も乾燥工程を経ずに得た固形分30質量%の第1のペースト状顔料(残りの70質量%は水) 30質量部
- ・化合物(3-1)を含有する顔料スラリーから水のある程度除去し、ただの一度も乾燥工程を経ずに得た固形分30質量%の第2のペースト状顔料(残りの70質量%は水) 70質量部

【0189】(第一の混練工程)上記の原材料を上記の処方ですでにニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温させる。最高温度(ペースト中の溶媒の沸点により必然的に決定される。この場合は90~100℃程度)に達した時点で水相中の顔料が、熔融樹脂相に分配もしくは移行し、これを確認した後、さらに30分間加熱溶融混練させ、ペースト中の顔料を充分に移行

させる。その後、一旦、ミキサーを停止させ、熱水を排出した後、さらに130℃まで昇温させ、約30分間加熱溶融混練を行ない、顔料を分散させるとともに水分を留去し、該工程を終了した後、冷却させ、混練物を取り出し第1の混練物を得た。この第1の混練物の含水量は0.5質量%程度であった。

- ・上記第1の混練物(顔料粒子の含有量30質量%) 20.0質量部
- ・ハイブリッド樹脂(1) 86.0質量部
- ・ワックス(A) 5.0質量部
- ・ジーターシャリブチルサリチル酸のアルミニウム化合物(荷電制御剤) 4.0質量部

【0190】（第二の混練工程）上記の処方で十分ヘンシェルミキサーにより予備混合を行い、二軸押し混練機で温度を100℃に設定し熔融混練した。混練機出口での混練物の実温度は146℃であり、混練物の粘度は、ハイブリッド樹脂（1）と比較して大幅にアップしていた。冷却後ハンマーミルを用いて約1～2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で20μm以下の粒径に微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、粒度分布における重量平均粒径が7.2μmになるように選択してマゼンタトナー粒子（分級品）を得た。

【0191】流動性向上及び帯電特性付与を目的とし

て、 $i-C_4H_9Si(OCH_3)_3$ ：25質量部で処理した疎水性酸化アルミニウム（BET170m²/g）を、上記マゼンタ系樹脂粒子100質量部に対して、1.0質量部を合せてマゼンタトナー1とした。

【0192】さらに、マゼンタトナー1と、シリコーン樹脂で表面被覆した磁性フェライトキャリア粒子（平均粒径45μm）とを、トナー濃度が7質量%になるように混合し、二成分系マゼンタ現像剤1とした。トナーの測定結果を表3に示す。

10 【0193】

【表3】

表3

	トナーNO.	樹脂	着色剤(部数)	WAX	貯蔵湿度G		片断化率G		片断化率G 120~180℃ G/mar/G min	最大融点ピーク温度 120~180℃	定着温度(℃)		OHP透	耐光性	耐ブロッキング
					80℃	120~180℃	最小値	最大値			定着開始温度	定着終了温度			
実施例1	1	(1)	化合物(1-1)/(3-1)=1.8/4.2	(A)	5.1×10^6	3.8×10^4	3.8×10^4	1.3×10^5	3.42	73.2	120	210	A	A	A
実施例2	2	(2)	↑	↑	6.9×10^6	4.6×10^4	4.6×10^4	2.3×10^5	6.00	73.2	120	220	A	A	A
実施例3	3	(3)	↑	↑	4.5×10^6	4.7×10^4	4.7×10^4	2.1×10^5	4.49	72.6	120	210	A	A	A
実施例4	4	(5)	↑	↑	8.8×10^7	2.9×10^4	2.9×10^4	6.9×10^5	2.17	72.9	140	230	B	A	A
実施例5	5	(7)	↑	↑	7.1×10^4	6.3×10^7	6.3×10^7	8.8×10^4	13.97	74.1	120	190	B	A	B
実施例6	6	(1)	化合物(1-1)/(3-1)=0.6/5.4	(A)	4.8×10^6	3.2×10^4	3.2×10^4	1.1×10^4	3.43	73.2	120	210	A	A	B
実施例7	7	↑	化合物(1-1)/(3-1)=2.4/3.6	↑	5.5×10^6	4.2×10^4	4.2×10^4	1.7×10^5	4.05	73.1	120	210	A	B	A
実施例8	8	↑	化合物(1-1)/(3-1)=3.6/2.4	↑	5.8×10^6	4.5×10^4	4.5×10^4	1.8×10^5	4.00	73.2	120	210	B	B	A
実施例9	9	(1)	化合物(1-1)/(3-1)=1.8/4.2	(B)	8.5×10^6	2.6×10^4	2.6×10^4	1.8×10^5	6.92	72.5	130	200	B	A	A
実施例10	10	↑	↑	(D)	7.2×10^7	3.0×10^4	3.0×10^4	1.7×10^5	5.67	96.3	130	210	B	A	A
実施例11	11	(1)	化合物(1-1)/(3-1)=1.8/4.2	(A)	3.6×10^6	2.3×10^4	2.3×10^4	2.1×10^5	9.13	73.2	110	180	A	A	B
実施例12	12	↑	↑	↑	3.2×10^6	1.1×10^4	1.1×10^4	2.1×10^5	19.09	73.8	110	180	A	B	B
実施例13	13	(1)	化合物(1-2)/(5-1)=1.8/4.2	(A)	5.1×10^6	3.5×10^4	3.5×10^4	1.4×10^5	4.90	73.2	120	200	A	A	A
実施例14	14	↑	化合物(1-3)/(3-1)=1.8/4.2	↑	6.3×10^6	3.8×10^4	3.8×10^4	2.3×10^5	6.06	73.2	130	210	A	B	A
実施例15	15	↑	化合物(1-4)/(3-1)=1.8/4.2	↑	5.0×10^6	3.7×10^4	3.7×10^4	1.3×10^5	3.51	73.5	120	200	A	B	A
実施例16	16	↑	化合物(1-5)/(3-1)=1.8/4.2	↑	5.0×10^6	3.6×10^4	3.6×10^4	1.3×10^5	3.61	73.1	120	200	A	B	A
実施例17	17	(2)	化合物(1-1)/(3-1)=1.8/4.2	(C)	3.2×10^6	9.5×10^4	9.5×10^4	4.8×10^4	5.06	59.2	110	180	A	A	B
実施例18	18	↑	↑	(E)	6.8×10^6	4.8×10^4	4.8×10^4	3.3×10^5	6.88	110.3	150	200	B	A	A
実施例19	19	↑	↑	-	6.1×10^6	5.2×10^4	5.2×10^4	2.3×10^5	4.42	-	120	170	A	A	A

【0194】

【表4】

表3のつづき

トナーNO.	樹脂	着色剤(部数)	WAX	貯蔵安定性G ¹ 80℃		所蔵安定性G ² 120~180℃		所蔵安定性比 120~180℃ G ² max/G ¹ min	最大吸熱ピーク温度 120~180℃	定熱温度幅(℃)		OHP透過率	耐光性	耐フロンキ
				最小値	最大値	最小値	最大値			定熱開始温度	定熱終了温度			
実施例20	(1)	化合物(1-1)/(3-1)=1.8/4.2	(A)	5.1×10 ⁶	3.8×10 ⁴	3.8×10 ⁴	1.3×10 ⁵	3.42	73.2	120	200	A	A	A
実施例21	↑	↑	↑	5.2×10 ⁶	3.8×10 ⁴	3.8×10 ⁴	1.3×10 ⁵	3.42	73.2	120	210	A	A	A
実施例22	↑	↑	↑	5.2×10 ⁶	3.8×10 ⁴	3.8×10 ⁴	1.3×10 ⁵	3.42	73.1	130	190	A	A	A
実施例23	↑	↑	↑	5.2×10 ⁶	3.8×10 ⁴	3.8×10 ⁴	1.3×10 ⁵	3.42	73.2	120	210	A	A	A
比較例1	(4)	化合物(1-1)/(3-1)=1.8/4.2	(A)	2.5×10 ⁶	2.2×10 ⁶	2.2×10 ⁶	2.2×10 ⁶	10.0	72.9	160	230	C	A	A
比較例2	(6)	↑	↑	2.1×10 ⁶	1.2×10 ⁷	1.2×10 ⁷	8.3×10 ⁷	6.92	73.2	110	140	A	A	C
比較例3	(1)	化合物(1-1)=6	↑	7.8×10 ⁶	4.6×10 ⁴	4.6×10 ⁴	2.2×10 ⁶	4.78	73.5	120	210	B	C	A
比較例4	↑	化合物(3-1)=6	↑	4.5×10 ⁶	3.1×10 ⁴	3.1×10 ⁴	1.1×10 ⁵	3.54	73.5	120	200	A	A	A
比較例5	↑	化合物(3-1)≥4	↑	7.2×10 ⁶	2.3×10 ⁴	2.3×10 ⁴	8.8×10 ⁴	3.83	72.8	120	200	B	C	A
実施例24	(1)	化合物(2-1)/(3-1)=1.8/4.2	(A)	5.8×10 ⁶	4.0×10 ⁴	4.0×10 ⁴	1.6×10 ⁵	4.00	73.2	120	210	A	A	A
実施例25	(2)	↑	↑	5.8×10 ⁶	4.7×10 ⁴	4.7×10 ⁴	2.5×10 ⁵	5.32	73.2	120	210	A	A	A
実施例26	(3)	↑	↑	4.5×10 ⁶	4.8×10 ⁴	4.8×10 ⁴	2.3×10 ⁵	4.79	72.6	120	210	A	A	A
実施例27	(5)	↑	↑	8.8×10 ⁷	3.0×10 ⁶	3.0×10 ⁶	6.5×10 ⁶	2.17	73.2	140	230	B	A	A
実施例28	(7)	↑	↑	7.1×10 ⁶	6.4×10 ⁴	6.4×10 ⁴	8.8×10 ⁵	13.75	74.1	120	190	B	A	B
実施例29	(1)	化合物(2-1)/(3-1)=0.6/5.4	(A)	4.9×10 ⁶	3.3×10 ⁴	3.3×10 ⁴	1.6×10 ⁵	4.85	73.2	120	210	A	A	B
実施例30	↑	化合物(2-1)/(3-1)=2.4/3.6	↑	6.7×10 ⁶	4.4×10 ⁴	4.4×10 ⁴	2.3×10 ⁵	6.23	73.1	120	200	A	B	A
実施例31	↑	化合物(2-1)/(3-1)=3.6/2.4	↑	6.0×10 ⁶	4.6×10 ⁴	4.6×10 ⁴	3.0×10 ⁵	4.36	73.2	120	210	B	B	A
実施例32	(1)	化合物(2-1)/(3-1)=1.8/4.2	(B)	8.5×10 ⁶	2.7×10 ⁴	2.7×10 ⁴	2.0×10 ⁵	7.41	72.4	130	200	B	A	A
実施例33	↑	↑	(D)	7.2×10 ⁷	3.1×10 ⁴	3.1×10 ⁴	1.9×10 ⁵	6.13	96.0	130	210	B	A	A

【0195】

【表5】

表3のつづき

トナーNO.	樹脂	着色剤(部数)	WAX	貯蔵湿度℃		耐熱減速性係数 120~180℃ C·max/G·min	最大吸熱ピーク温度 120~180℃	定常温度係数 オフセット発生温度		OHP透過率	耐光性	耐ブロッキング
				80℃	120~180℃			最大値	最小値			
実施例34	39	(1)	化合物(2-1)/(3-1)=1.8/4.2	(A)	3.6×10 ⁴	2.7×10 ⁴	8.89	73.5	120	180	A	B
実施例35	40	↑	↑	↑	3.2×10 ⁴	8.1×10 ³	27.16	73.8	110	180	A	B
実施例36	41	(2)	化合物(2-1)/(3-1)=1.8/4.2	(C)	3.3×10 ⁴	9.7×10 ³	4.95	59.2	110	170	A	B
実施例37	42	↑	↑	(E)	6.8×10 ⁴	4.9×10 ⁴	6.75	110.3	140	200	B	A
実施例38	43	↑	↑	-	6.1×10 ⁴	5.3×10 ⁴	4.15	-	140	180	A	A
実施例39	44	(1)	化合物(2-1)/(3-1)=1.8/4.2	(A)	5.2×10 ⁴	3.9×10 ⁴	3.85	73.2	120	200	A	A
実施例40	45	↑	↑	↑	5.2×10 ⁴	3.9×10 ⁴	3.85	73.2	120	210	A	A
実施例41	46	↑	↑	↑	5.2×10 ⁴	3.9×10 ⁴	3.85	73.2	130	190	A	A
実施例42	47	↑	↑	↑	5.2×10 ⁴	3.9×10 ⁴	3.85	73.2	120	210	A	A
比較例6	48	(4)	化合物(2-1)/(3-1)=1.8/4.2	(A)	2.5×10 ⁴	2.3×10 ⁴	10.0	72.6	160	220	C	A
比較例7	49	(6)	↑	↑	2.1×10 ⁴	1.4×10 ⁴	6.07	73.1	110	140	A	C
実施例43	50	(1)	化合物(1-1)/(3-2)=1.8/4.2	(A)	5.0×10 ⁴	3.7×10 ⁴	3.51	73.1	120	210	A	A
実施例44	51	(2)	↑	↑	5.9×10 ⁴	4.6×10 ⁴	4.78	72.9	120	220	A	A
実施例45	52	(3)	↑	↑	4.4×10 ⁴	4.6×10 ⁴	4.57	72.9	120	200	A	A
実施例46	53	(5)	↑	↑	8.8×10 ⁴	2.8×10 ⁴	2.25	72.8	140	220	B	A
実施例47	54	(7)	↑	↑	7.1×10 ⁴	6.3×10 ⁴	13.81	73.5	120	190	B	B
実施例48	55	(1)	化合物(1-1)/(3-2)=0.6/5.4	(A)	4.7×10 ⁴	3.0×10 ⁴	3.67	72.5	120	210	A	B
実施例49	56	↑	化合物(1-1)/(3-2)=2.4/3.6	↑	5.4×10 ⁴	4.1×10 ⁴	3.90	72.5	120	210	A	B
実施例50	57	↑	化合物(1-1)/(3-2)=3.6/2.4	↑	5.8×10 ⁴	4.5×10 ⁴	4.22	72.9	120	210	B	B

57

58

表3のつづき

	トナーNO.	樹脂	着色剤(部数)	WAX	貯蔵特性G ₁ 80℃	貯蔵特性G ₂ 120~180℃		貯蔵特性G ₃ 120~180℃ G _{max} /G _{min}	最大吸熱ピーク温度 120~180℃	定常温度(℃)		OHP透過率	耐光性	耐プロテキ
						最小値	最大値			定常開始温度	オフセット発生温度			
実施例51	58	(1)	化合物(1-1)/(3-2)=1.8/4.2	(B)	8.0×10^4	2.6×10^4	1.8×10^4	6.92	72.5	130	200	B	A	A
実施例52	59	↑	↑	(D)	7.1×10^7	2.8×10^4	1.8×10^4	6.43	96.5	130	210	B	A	A
実施例53	60	(1)	化合物(1-1)/(3-2)=1.8/4.2	(A)	3.5×10^6	2.2×10^4	2.0×10^4	9.09	73.2	110	180	A	A	B
実施例54	61	↑	↑	↑	3.2×10^4	8.8×10^3	2.0×10^4	22.73	73.8	110	170	A	B	B
実施例55	62	(1)	化合物(1-2)/(3-2)=1.8/4.2	(A)	5.1×10^6	3.4×10^4	1.4×10^4	4.12	73.2	120	200	A	A	A
実施例56	63	↑	化合物(1-3)/(3-2)=1.8/4.2	↑	6.2×10^6	3.8×10^4	2.3×10^4	6.05	73.2	130	200	A	B	A
実施例57	64	↑	化合物(1-4)/(3-2)=1.8/4.2	↑	5.1×10^6	3.9×10^4	1.2×10^4	3.08	73.5	120	200	A	B	A
実施例58	65	↑	化合物(1-5)/(3-2)=1.8/4.2	↑	5.2×10^6	3.6×10^4	1.5×10^4	4.17	73.1	120	200	A	B	A
実施例59	66	(2)	化合物(1-1)/(3-2)=1.8/4.2	(C)	3.4×10^6	9.0×10^3	4.4×10^4	4.89	69.6	110	180	A	A	B
実施例60	67	↑	↑	(E)	6.8×10^6	4.7×10^4	3.5×10^4	7.45	110.2	150	200	B	A	A
実施例61	68	↑	↑	-	5.5×10^6	5.5×10^4	2.6×10^4	4.73	-	120	170	A	A	A
実施例62	69	(1)	化合物(1-1)/(3-2)=1.8/4.2	(A)	5.1×10^6	3.5×10^4	1.2×10^4	3.43	72.9	120	200	A	A	A
実施例63	70	↑	↑	↑	5.1×10^6	3.5×10^4	1.2×10^4	3.43	72.9	120	210	A	A	A
実施例64	71	↑	↑	↑	5.1×10^6	3.5×10^4	1.2×10^4	3.43	72.9	130	190	A	A	A
実施例65	72	↑	↑	↑	5.1×10^6	3.5×10^4	1.2×10^4	3.43	72.9	120	210	A	A	A
比較例8	73	(4)	化合物(1-1)/(3-2)=1.8/4.2	(A)	2.5×10^6	2.0×10^5	2.2×10^4	11.0	72.9	160	230	C	A	A
比較例9	74	(6)	↑	↑	2.1×10^6	1.2×10^3	8.5×10^3	7.08	73.2	110	140	A	A	C
実施例66	75	(1)	化合物(2-1)/(3-2)=1.8/4.2	(A)	5.1×10^6	3.8×10^4	1.6×10^4	4.21	73.2	120	210	A	A	A
実施例67	76	(2)	↑	↑	6.0×10^6	4.6×10^4	2.5×10^4	5.43	73.6	120	220	A	A	A
実施例68	77	(3)	↑	↑	4.5×10^6	4.7×10^4	2.1×10^4	4.47	72.9	120	210	A	A	A

【表7】

【0197】

実施例	トナーNO.	樹脂	着色剤(部数)	WAX	耐熱湿性率G ¹ 80℃	第30のつづき 耐熱湿性率G ¹ 120~180℃		耐熱湿性率比 120~180℃ G ^{meq} /G ^{min}	最大吸熱ピーク温度 120~180℃	定着温度範囲(℃)		OHP適	耐光性	耐ブロッキ
						最小値	最大値			定着開始温度	オフセット発生温度			
実施例69	78	(5)	↑	↑	8.8×10 ¹	3.0×10 ⁵	6.3×10 ⁵	2.10	72.5	140	230	B	A	A
実施例70	79	(7)	↑	↑	7.1×10 ¹	6.3×10 ⁴	8.8×10 ⁵	13.97	74.0	120	190	B	A	B
実施例71	80	(1)	化合物(2-1)/(3-2)=0.6/5.4	(A)	4.8×10 ¹	3.2×10 ⁴	1.8×10 ⁵	5.63	73.2	120	210	A	A	B
実施例72	81	↑	化合物(2-1)/(3-2)=2.4/3.6	↑	5.8×10 ¹	4.2×10 ⁴	2.3×10 ⁵	5.48	73.1	120	210	A	B	A
実施例73	82	↑	化合物(2-1)/(3-2)=3.6/2.4	↑	5.8×10 ¹	4.5×10 ⁴	2.4×10 ⁵	5.33	73.2	120	210	B	B	A
実施例74	83	(1)	化合物(2-1)/(3-2)=1.8/4.2	(B)	8.8×10 ¹	2.6×10 ⁴	2.3×10 ⁵	8.86	72.5	130	200	B	A	A
実施例75	84	↑	↑	(D)	7.3×10 ¹	3.0×10 ⁴	2.8×10 ⁵	9.39	97.2	130	210	B	A	A
実施例76	85	(1)	化合物(2-1)/(3-2)=1.8/4.2	(A)	3.8×10 ¹	2.3×10 ⁴	2.8×10 ⁵	12.17	73.2	110	180	A	A	B
実施例77	86	↑	↑	(C)	3.2×10 ¹	8.9×10 ³	2.2×10 ⁵	24.72	73.5	110	180	A	B	B
実施例78	87	(2)	化合物(2-1)/(3-2)=1.8/4.2	(C)	3.2×10 ¹	9.9×10 ³	5.0×10 ⁵	9.09	58.3	110	170	A	A	B
実施例79	88	↑	↑	(E)	6.3×10 ¹	5.0×10 ⁴	3.8×10 ⁵	7.60	109.6	150	200	B	A	A
実施例80	89	↑	↑	-	6.1×10 ¹	5.2×10 ⁴	3.3×10 ⁵	6.35	-	140	180	A	A	A
実施例81	90	(1)	化合物(2-1)/(3-2)=1.8/4.2	(A)	6.0×10 ¹	3.2×10 ⁴	1.4×10 ⁵	4.38	74.5	120	200	A	A	A
実施例82	91	↑	↑	↑	6.0×10 ¹	3.2×10 ⁴	1.4×10 ⁵	4.38	74.5	120	220	A	A	A
実施例83	92	↑	↑	↑	5.0×10 ¹	3.2×10 ⁴	1.4×10 ⁵	4.38	74.5	130	190	A	A	A
実施例84	93	↑	↑	↑	5.0×10 ¹	3.2×10 ⁴	1.4×10 ⁵	4.38	74.5	120	210	A	A	A
比較例10	94	(4)	化合物(2-1)/(3-2)=1.8/4.2	(A)	2.2×10 ¹	2.2×10 ⁴	2.2×10 ⁵	10.0	72.9	160	230	C	A	A
比較例11	95	(6)	↑	↑	2.1×10 ¹	1.5×10 ³	7.6×10 ⁵	5.07	73.2	110	140	A	A	C
比較例12	96	(1)	化合物(3-2)=6	↑	5.8×10 ¹	4.2×10 ⁴	1.9×10 ⁵	4.52	73.5	120	210	B	B	A
実施例85	97	(1)	化合物(1-1)/(3-1)=1.8/4.2	(A)	2.8×10 ¹	9.5×10 ³	4.8×10 ⁵	5.05	59.2	110	170	A	A	B

【0198】このマゼンタ現像剤1で、カラー複写機CLC-800(キヤノン製)の定着ユニットのオイル塗布機構を取り外した改造機を用い、単色モードで常温低湿環境下(23℃/5%)、高温高湿環境下(30℃/80%)で画像面積比率20%のオリジナル原稿を用いて、1万枚の耐刷試験と常温常湿度環境下(23℃/60%)で定着試験を行った。さらに定着可能領域の評価

については、定着ユニットを手動で定着温度が設定できるように改造した。

【0199】1万枚の耐久後でもカブリのないオリジナルを忠実に再現するマゼンタ色画像が得られ、色再現性に優れていた。複写機内での搬送、現像剤濃度検知も良好で安定した画像濃度が得られた。定着温度設定170℃にして1万枚の繰り返し複写でも定着ローラーへのオ

フセットはまったく生じなかった。なお、定着ローラーへのオフセットの発生状況は、繰り返し複写後の定着ローラーの表面を目視により観察することによって行った。

【0200】カラー複写画像の評価方法として、画像表面のグロス（光沢度）を測定することにより、カラー画像の良否を判定する方法がある。すなわち、グロス値が高いほど画像表面が平滑でつやのある彩度の高いカラー品質と判断され、逆にグロス値が低いと、くすんだ彩度のとぼしい、画像表面があれたものと判断される。実施例1においてコントラスト電位300Vでの画像濃度は1.70（マクベス反射濃度）であり、その時のグロスは21%であった。

【0201】グロス（光沢度）の測定には、日本電色社製PG-3型光沢度計を用いた。測定にあたっては、投光角度、受光角度をそれぞれ75°に合わせ、0点調整及び標準板を用い、標準設定の後に試料台の上に白紙を3枚重ね、その上に前記試料画像を置き測定を行い、表示部に示される数値を%単位で読みとった。

【0202】得られた画像の色度は目標とするものが得られた。すなわち $a^* = 72.2$ 、 $b^* = -2.8$ 、 $L^* = 47.3$ であった。

【0203】トナーの色調は1976年に国際照明委員会（CIE）で規格された表色系の定義に基づき、定量的に測定した。その際、画像濃度は1.70に固定し、 a^* 、 b^* （ a^* 、 b^* は色相と彩度を示す色度） L^* （明度）を測定した。測定器にはX-Rite社製分光測色計タイプ938を用い、観察用光源はC光源、視野角は2°とした。

【0204】さらにトランスペアレンシーフィルムに形成したカラー画像をオーバーヘッドプロジェクター（OHP）に投影したOHT画像の透明性も良好なものであった。

【0205】上記の実施例におけるOHT画像の透明性については、市販のオーバーヘッドプロジェクターを用いて、トランスペアレンシーフィルムに形成したカラー画像を投影して、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0206】（評価基準）

A：透明性に優れ、明暗ムラも無く、色再現性も優れる。

B：若干明暗ムラがあるものの、実用上問題ない。

C：明暗ムラがあり、色再現性に乏しい。

【0207】得られたベタ画像（画像濃度1.70）の耐光性をJIS K7102にほぼ準じて確認したところ、400時間光照射後の画像もほぼ初期と同様の画像濃度（1.66）を示し、色相変化もほとんど見られなかった（ $\Delta E = 2.8$ ）。なお光源にはカーボンアークランプを使用した。耐光性の評価基準は、光照射前後の画像より ΔE 値を求め定量的に評価した。

【0208】（耐光性ランク）

A：400時間試験でほとんど変化なし。

B：200時間試験でほとんど変化なし。

C：100時間試験で退色。

【0209】マゼンタトナー1の保存安定性を調べた結果、良好なデータを示した。すなわち、サンプルトナーの耐ブロッキング性に関しては、50℃のオープン内にて2週間放置することにより評価した。評価としては目視による凝集性のレベルより判定した。

【0210】（耐ブロッキング性の評価基準）

A：凝集体が全く見られなく流動性が非常に良い

B：若干の凝集体は見られるがすぐにほぐれる

C：現像剤攪拌装置では凝集体が十分にほぐれない。

【0211】マゼンタトナー1で用いた顔料に代えて、銅フタロシアニン系のシアン顔料（Pigment Blue 15：3）、ジアラード系のイエロー顔料（Pigment Yellow 17）をそれぞれ用いて、あとはほぼ同様にして、シアントナー1、イエロートナー1を作製し、ほぼ同様にして現像剤を調製して画出した。赤、青の2次色の再現を見たところ、彩度、明度ともに高い良好な色相の画像が得られた。

【0212】＜実施例2～5＞ハイブリッド樹脂（1）に替えて、ハイブリッド樹脂（2）、ハイブリッド樹脂（3）、ポリエステル樹脂（5）、及びビニル系の樹脂（7）を使用したこと以外は実施例1と同様にして、マゼンタトナー2～5を作製し、同様にしてマゼンタ現像剤2～5を得た。トナーの測定結果を表3に示す。

【0213】＜実施例6＞実施例1において、化合物（1-1）と化合物（3-1）の混合割合が、最終的に1：9になるようにしてトナーを作製したこと以外、あとは同様にしてマゼンタトナー6を得た。同様に評価したところ、画像濃度1.70の時の色度は、実施例1と比較して青味にシフトしたものの十分実用レベル内であり、赤の再現性も良好であった。すなわち画像の色度は、 $a^* = 71.2$ 、 $b^* = -12.8$ 、 $L^* = 45.3$ であった。

【0214】＜実施例7＞実施例1において、化合物（1-1）と化合物（3-1）の混合割合が、最終的に4：6になるようにしてトナーを作製したこと以外、あとは同様にしてマゼンタトナー7を得た。同様に評価したところ、画像濃度1.70の時の色度は、実施例1と比較して赤味にシフトしたものの十分実用レベル内であり、青の再現性も問題なかった。すなわち画像の色度は、 $a^* = 70.8$ 、 $b^* = 3.2$ 、 $L^* = 42.7$ であった。

【0215】＜実施例8＞実施例1において、化合物（1-1）と化合物（3-1）の混合割合が、最終的に6：4になるようにしてトナーを作製したこと以外、あとは同様にしてマゼンタトナー8を得た。同様に評価したところ、画像濃度1.70の時の色度は、実施例1と比較してかなり赤味にシフトしたものの十分実用レベル

内であり、青の再現性も問題なかった。すなわち画像の色度は、 $a^* = 70.8$ $b^* = 5.4$ $L^* = 43.1$ であった。

【0216】＜実施例9＞実施例1において、精製ノルマルパラフィン（A）に替えて、エステルワックス（B）を用いたことを除いてあとは同様にマゼンタトナー9を作製し、同様にマゼンタ現像剤9を得た。トナーの測定結果を表3に示す。

【0217】＜実施例10＞実施例1において、精製ノルマルパラフィン（A）に替えて、ポリエチレンワックス（D）を用いたことを除いてあとは同様にマゼンタトナー10を作製し、同様にマゼンタ現像剤10を得た。トナーの測定結果を表3に示す。

【0218】＜実施例11＞実施例1において、ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を2質量部に減らしたことを除いてあとは同様にマゼンタトナー11を得た。結果を表3に示す。耐ブロッキング性に関してやや劣るようになるものの実用上問題となるレベルではなかった。

【0219】＜実施例12＞実施例1において、ジ-tert-ブチルサリチル酸の亜鉛化合物を4質量部使用したことを除いてあとは同様にマゼンタトナー12を得た。結果を表3に示す。耐ブロッキング性に関してやや劣るようになるものの実用上問題となるレベルではなかった。また定着試験において、高温側でのオフセット発生温度が、実施例1に記載のマゼンタトナー1と比較して30℃程度低くなったが、実用レベル内であった。

【0220】低温低湿環境下での1万枚の耐久において、マゼンタトナー12は、チャージアップ傾向が見られ、耐久とともに徐々に画像濃度が低下してしまう傾向が見られた。但し実用レベル内であった。

【0221】＜実施例13～16＞化合物（1-1）の顔料に替えて、化合物（1-2）の顔料、化合物（1-3）の顔料、化合物（1-4）の顔料、化合物（1-5）の顔料をそれぞれ使用したこと以外は実施例1とほぼ同様に、マゼンタトナー13～16を作製し、同様にマゼンタ現像剤13～16を得た。トナーの測定結果を表3に示す。

【0222】＜実施例17＞実施例1において、ハイブリッド樹脂（1）に替えて、ハイブリッド樹脂（2）を使用したことと、精製ノルマルパラフィン（A）の代わりにパラフィンワックス（C）を使用したことを除いてあとは同様にマゼンタトナー17を得た。結果を表3に示す。耐ブロッキング性に関して劣るようになり、実用レベルぎりぎりであった。また定着試験において、高温側でのオフセット発生温度が、実施例1に記載のマゼンタトナー1と比較して30℃程度低くなったが、実用レベル内であった。

【0223】＜実施例18＞実施例1において、ハイブ

リッド樹脂（1）に替えて、ハイブリッド樹脂（2）を使用したことと、精製ノルマルパラフィン（A）の代わりにアルコール変性PEワックス（E）を使用したことを除いてあとはほぼ同様にマゼンタトナー18を得た。結果を表3に示す。マゼンタトナー18はワックスの結晶性が影響してOHTの透明性が若干低下する傾向が見られた、また低温側の定着性も低下したがなんとか実用レベル内であった。

【0224】＜実施例19＞実施例17において、パラフィンワックス（C）を使用しなかったことを除いてあとはほぼ同様にマゼンタトナー19を得た。結果を表3に示す。マゼンタトナー19はワックスを含有していないため高温側での耐オフセット性が大きく低下し、低温側での定着性に関しても劣るようになったが、ぎりぎり実用レベル内であった。

【0225】＜実施例20＞実施例1とほぼ同様に、粒度分布における重量平均粒径が4.8μmのマゼンタトナー粒子（分級品）を得た。流動性向上及び帯電特性付与を目的として、 $i-C_4H_9Si(OCH_3)_3$ ：25質量部で処理した疎水性酸化アルミニウム（BET170m²/g）を、上記マゼンタ系樹脂粒子100質量部に対して、1.2質量部を合せてマゼンタトナー20とした。結果を表3に示す。定着性は実施例1のトナーとほぼ同じであったが、低温低湿環境下での1万枚の耐久試験において、チャージアップ傾向が見られ、耐久とともに若干濃度が低下してしまった。

【0226】＜実施例21＞実施例1とほぼ同様に、粒度分布における重量平均粒径が9.8μmのマゼンタトナー粒子（分級品）を得た。流動性向上及び帯電特性付与を目的として、 $i-C_4H_9Si(OCH_3)_3$ ：25質量部で処理した疎水性酸化アルミニウム（BET170m²/g）を、上記マゼンタ系樹脂粒子100質量部に対して、0.8質量部を合せてマゼンタトナー21とした。結果を表3に示す。定着性は実施例1のトナーとほぼ同じであったが、低温低湿環境下での画出しにおいて、ハーフトーン再現性が若干低下し全体がさっぱり画像が得られた。但し実用レベル内であった。

【0227】＜実施例22＞実施例1とほぼ同様に、粒度分布における重量平均粒径が3.9μmのマゼンタトナー粒子（分級品）を得た。流動性向上及び帯電特性付与を目的として、 $i-C_4H_9Si(OCH_3)_3$ ：25質量部で処理した疎水性酸化アルミニウム（BET170m²/g）を、上記マゼンタ系樹脂粒子100質量部に対して、1.3質量部を合せてマゼンタトナー22とした。結果を表3に示す。定着性は実施例1のトナーと比較して低温側も、高温側も10℃狭くなったがほぼ同様の結果を得た。ただ、低温低湿環境下での1万枚の耐久試験において、チャージアップ傾向が見られ、耐久とともに濃度が低下し耐久途中から若干のかぶりも見られた。

【0228】＜実施例23＞実施例1とほぼ同様にし、粒度分布における重量平均粒径が $10.5\mu\text{m}$ のマゼンタトナー粒子（分級品）を得た。流動性向上及び帯電特性付与を目的として、 $\text{[i-C}_4\text{H}_9\text{Si(OC(H}_3\text{))}_3\text{]}_2.5$ 質量部で処理した疎水性酸化アルミニウム（ $\text{BET } 170\text{m}^2/\text{g}$ ）を、上記マゼンタ系樹脂粒子100質量部に対して、0.7質量部を合せてマゼンタトナー23とした。結果を表3に示す。定着性は実施例1のトナーとほぼ同じであったが、低温低湿環境下での画出しにおいて、ハーフトーン再現性、及び細線再現性が低下し全体にがさばり画像が得られた。

【0229】＜比較例1＞ハイブリッド樹脂（1）に替えてハイブリッド樹脂（4）を使用したこと以外は、同様にしてマゼンタトナー24を得た。評価結果を表3に示した。マゼンタトナー24は、 Mw/Mn の大きな樹脂からなり、その結果 80°C における G' も大きくなり非常に硬いトナーとなった。本トナーではOHTの透過性が悪く、低温定着性も著しく悪化した。

【0230】＜比較例2＞ハイブリッド樹脂（1）に替えてポリエステル樹脂（6）を使用したこと以外は、ほぼ同様にしてマゼンタトナー25を得た。評価結果を表3に示した。マゼンタトナー25は、 Mw/Mn の小さな樹脂からなり、その結果 $120\sim 180^\circ\text{C}$ における G' も小さい値を示し、定着試験において、低い温度（ 140°C ）で上ローラーへ巻きついてしまった。

【0231】＜比較例3＞実施例1において、化合物（3-1）を添加せずに、化合物（1-1）のみを用いて全樹脂に対して顔料の割合が6質量部になる様に調製したこと以外、あとはほぼ同様にしてマゼンタトナー26を得た。同様に評価したところ、実施例1と同一の現像コントラストでは、画像濃度が1.52と低めであり、現像コントラスト電位を360Vにアップして、画像濃度1.70の画像を得た。その時の色度は、実施例1と比較して大きく赤味にシフトしてしまい、フルカラー用マゼンタトナーとしては不適なものであった。すなわち画像の色度は、 $a^*=68.2$ $b^*=5.6$ $L^*=45.8$ であった。マゼンタトナー26では、彩度も乏しく肌色の再現性も大きく低下してしまった。

【0232】＜比較例4＞実施例1において、化合物（1-1）を添加せずに、化合物（3-1）のみを用いて全樹脂に対して顔料の割合が6質量部になる様に調製したこと以外、あとはほぼ同様にしてマゼンタトナー27を得た。同様に評価したところ、鮮やかマゼンタ色のトナーが得られたものの、プロセスインキのマゼンタの色調と比較すると、大きく青味によっていた。青色の再現性は優れるものの赤領域での色再現性が低下してしまった。すなわち画像濃度1.70の画像の色度は、 $a^*=74.6$ $b^*=-22.4$ $L^*=43.8$ であった。

【0233】＜比較例5＞実施例1において、化合物

（1-1）と化合物（3-1）の代わりに、化合物（2-1）を樹脂に対して4質量部になる様に混練してトナーを作製したことを除いてあとはほぼ同様にしてマゼンタトナー28を得た。マゼンタトナー28は着色力は高いものの、赤味が強く、青領域での色再現性が悪化した。またこのトナーは耐光性に乏しく、100時間の光照射で大きく色味変動してしまった。

【0234】＜実施例24＞実施例1において、化合物（1-1）に替えて、化合物（2-1）を使用したこと以外は実施例1と同様にして、マゼンタトナー29を作製し、同様にしてマゼンタ現像剤29を得た。トナーの測定結果を表3に示す。得られた画像の色度は目標とするものが得られた。すなわち $a^*=72.2$ $b^*=-0.8$ $L^*=45.3$ であった。

【0235】＜実施例25～28＞ハイブリッド樹脂（1）に替えて、ハイブリッド樹脂（2）、ハイブリッド樹脂（3）、ポリエステル樹脂（5）、及びビニル系の樹脂（7）を使用したこと以外は実施例24とほぼ同様にして、マゼンタトナー30～33を作製し、同様にしてマゼンタ現像剤30～33を得た。トナーの測定結果を表3に示す。

【0236】＜実施例29＞実施例24において、化合物（2-1）と化合物（3-1）の混合割合が、最終的に1：9になるようにしてトナーを作製したこと以外、あとはほぼ同様にしてマゼンタトナー34を得た。同様に評価したところ、画像濃度1.70の時の色度は、実施例24と比較して青味にシフトしたものの十分実用レベル内であり、赤の再現性も良好であった。すなわち画像の色度は、 $a^*=71.2$ $b^*=-11.8$ $L^*=45.5$ であった。

【0237】＜実施例30＞実施例24において、化合物（2-1）と化合物（3-1）の混合割合が、最終的に4：6になるようにしてトナーを作製したこと以外、あとはほぼ同様にしてマゼンタトナー35を得た。同様に評価したところ、画像濃度1.70の時の色度は、実施例24と比較して赤味にシフトしたものの十分実用レベル内であり、青の再現性も問題なかった。すなわち画像の色度は、 $a^*=70.8$ $b^*=4.9$ $L^*=43.7$ であった。

【0238】＜実施例31＞実施例1において、化合物（2-1）と化合物（3-1）の混合割合が、最終的に6：4になるようにしてトナーを作製したこと以外、あとはほぼ同様にしてマゼンタトナー36を得た。同様に評価したところ、画像濃度1.70の時の色度は、実施例1と比較してかなり赤味にシフトし、青の再現性が低下したがなんとか実用レベル内であった。すなわち画像の色度は、 $a^*=70.7$ $b^*=7.4$ $L^*=43.5$ であった。

【0239】＜実施例32＞実施例24において、精製ノルマルパラフィン（A）に替えて、エステルワックス

(B)を用いたことを除いてあとは同様にしてマゼンタトナー37を作製し、同様にしてマゼンタ現像剤37を得た。トナーの測定結果を表3に示す。

【0240】＜実施例33＞実施例24において、精製ノルマルパラフィン(A)に替えて、ポリエチレンワックス(D)を用いたことを除いてあとは同様にしてマゼンタトナー38を作製し、同様にしてマゼンタ現像剤38を得た。トナーの測定結果を表3に示す。

【0241】＜実施例34＞実施例24において、ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を2質量部に減らしたことを除いてあとは同様にしてマゼンタトナー39を得た。結果を表3に示す。耐ブロッキング性はやや悪化するもの実用上問題となるレベルではなかった。

【0242】＜実施例35＞実施例24において、ジ-tert-ブチルサリチル酸の亜鉛化合物を4質量部を使用したことを除いてあとは同様にしてマゼンタトナー40を得た。結果を表3に示す。耐ブロッキング性はやや悪化するもの実用上問題となるレベルではなかった。また定着試験において、高温側でのオフセット発生温度が、実施例24に記載のマゼンタトナー29と比較して30℃程度低くなったが、実用レベル内であった。

【0243】低温低湿環境下での1万枚の耐久において、マゼンタトナー40は、チャージアップ傾向が見られ、耐久とともに徐々に画像濃度が低下してしまう傾向が見られた。但し実用レベル内であった。

【0244】＜実施例36＞実施例24において、ハイブリッド樹脂(1)に替えて、ハイブリッド樹脂(2)を使用したことと、精製ノルマルパラフィン(A)の代わりにパラフィンワックス(C)を使用したことを除いてあとは同様にしてマゼンタトナー41を得た。結果を表3に示す。耐ブロッキング性は悪化し実用レベルぎりぎりであった。また定着試験において、高温側でのオフセット発生温度が、実施例24に記載のマゼンタトナー24と比較して30℃程度低くなったが、実用レベル内であった。

【0245】＜実施例37＞実施例24において、ハイブリッド樹脂(1)に替えて、ハイブリッド樹脂(2)を使用したことと、精製ノルマルパラフィン(A)の代わりにアルコール変性PEワックス(E)を使用したことを除いてあとは同様にしてマゼンタトナー42を得た。結果を表3に示す。マゼンタトナー42はワックスの結晶性が影響してOHTの透明性が若干悪する傾向が見られ、低温側の定着性が悪化したのがなんとか実用レベル内であった。

【0246】＜実施例38＞実施例36において、パラフィンワックス(C)を使用しなかったことを除いてあとは同様にしてマゼンタトナー43を得た。結果を表3に示す。マゼンタトナー43はワックスを含有していないため高温側での耐オフセット性が大きく低下し、

低温側での定着性も悪化した、ぎりぎり実用レベル内であった。

【0247】＜実施例39＞実施例24とほぼ同様にして、粒度分布における体積平均径が4.7μmのマゼンタトナー粒子(分級品)を得た。流動性向上及び帯電特性付与を目的として、 $i-C_4H_9Si(OC_3H_7)_3$: 25質量部で処理した疎水性酸化アルミニウム(BET170m²/g)を、上記マゼンタ系樹脂粒子100質量部に対して、1.2質量部を合せてマゼンタトナー44とした。結果を表3に示す。定着性は実施例1のトナーとほぼ同じであったが、低温低湿環境下での1万枚の耐久試験において、チャージアップ傾向が見られ、耐久とともに若干濃度が低下してしまった。

【0248】＜実施例40＞実施例24とほぼ同様にして、粒度分布における体積平均径が9.7μmのマゼンタトナー粒子(分級品)を得た。流動性向上及び帯電特性付与を目的として、 $i-C_4H_9Si(OC_3H_7)_3$: 25質量部で処理した疎水性酸化アルミニウム(BET170m²/g)を、上記マゼンタ系樹脂粒子100質量部に対して、0.8質量部を合せてマゼンタトナー45とした。結果を表3に示す。定着性は実施例24のトナーとほぼ同じであったが、低温低湿環境下での画出しにおいて、ハーフトーン再現性が若干低下し全体にがさばり画像が得られた。但し実用レベル内であった。

【0249】＜実施例41＞実施例24とほぼ同様にして、粒度分布における体積平均径が3.8μmのマゼンタトナー粒子(分級品)を得た。流動性向上及び帯電特性付与を目的として、 $i-C_4H_9Si(OC_3H_7)_3$: 25質量部で処理した疎水性酸化アルミニウム(BET170m²/g)を、上記マゼンタ系樹脂粒子100質量部に対して、1.3質量部を合せてマゼンタトナー46とした。結果を表3に示す。定着性は実施例24のトナーと比較して低温側も、高温側も10℃狭くなったがほぼ同様の結果を得た。ただ、低温低湿環境下での1万枚の耐久試験において、チャージアップ傾向が見られ、耐久とともに濃度が低下し耐久途中から若干のかぶりも見られた。

【0250】＜実施例42＞実施例24とほぼ同様にして、粒度分布における体積平均径が10.6μmのマゼンタトナー粒子(分級品)を得た。流動性向上及び帯電特性付与を目的として、 $i-C_4H_9Si(OC_3H_7)_3$: 25質量部で処理した疎水性酸化アルミニウム(BET170m²/g)を、上記マゼンタ系樹脂粒子100質量部に対して、0.7質量部を合せてマゼンタトナー47とした。結果を表3に示す。定着性は実施例24のトナーとほぼ同じであったが、低温低湿環境下での画出しにおいて、ハーフトーン再現性、及び細線再現性が低下し全体にがさばり画像が得られた。

【0251】＜比較例6＞実施例24において、ハイブ

リッド樹脂(1)に替えてハイブリッド樹脂(4)を使用したこと以外は、ほぼ同様にしてマゼンタトナー48を得た。評価結果を表4に示した。マゼンタトナー48は、 M_w/M_n の大きな樹脂からなり、その結果80℃における G' も大きくなり非常に硬いトナーとなった。本トナーではOHTの透過性が悪く、低温定着性も著しく悪化した。

【0252】<比較例7>実施例24において、ハイブリッド樹脂(1)に替えてポリエステル樹脂(6)を使用したこと以外は、ほぼ同様にしてマゼンタトナー49を得た。評価結果を表4に示した。マゼンタトナー49は、 M_w/M_n の小さな樹脂からなり、その結果120～180℃における G' も小さい値を示し、定着試験において、低い温度(140℃)で上ローラーへ巻きついてしまった。

【0253】<比較例8>実施例1において、化合物(1-1)と化合物(3-1)の代わりに化合物(3-2)のみを用いて全樹脂に対して顔料の割合が6質量部になる様に調製したこと以外、あとはほぼ同様にしてマゼンタトナー50を得た。同様に評価したところ、色度は、実施例1と比較して青味にシフトしてしまい、フルカラー用マゼンタトナーとしては不適なものであった。すなわち画像の色度は、 $a^*=67.2$ $b^*=-3.8$ $L^*=46.8$ であり彩度に乏しかった。また、マゼンタトナー50では、着色力が低く、実施例1と同一の現像コントラストでは画像濃度は、1.37しか出なかった。

【0254】<実施例43>実施例1において、化合物(3-1)に替えて、化合物(3-2)を使用したこと以外は実施例1と同様にして、マゼンタトナー50を作製し、同様にマゼンタ現像剤50を得た。トナーの測定結果を表3に示す。得られた画像の色度は目標とするものが得られた。すなわち $a^*=73.1$ $b^*=3.8$ $L^*=46.2$ であった。

【0255】<実施例44～47>ハイブリッド樹脂(1)に替えて、ハイブリッド樹脂(2)、ハイブリッド樹脂(3)、ポリエステル樹脂(5)、及びビニル系の樹脂(7)を使用したこと以外は実施例43と同様にして、マゼンタトナー51～54を作製し、同様にマゼンタ現像剤51～54を得た。トナーの測定結果を表3に示す。

【0256】<実施例48>実施例43において、化合物(1-1)と化合物(3-2)の混合割合が、最終的に1:9になるようにしてトナーを作製したこと以外、あとは同様にしてマゼンタトナー55を得た。同様に評価したところ、画像濃度1.70の時の色度は、実施例43と比較して若干彩度が低下したものの十分実用レベル内であり、赤の再現性も良好であった。すなわち画像の色度は、 $a^*=70.2$ $b^*=1.2$ $L^*=44.2$ であった。

【0257】<実施例49>実施例43において、化合物(1-1)と化合物(3-2)の混合割合が、最終的に4:6になるようにしてトナーを作製したこと以外、あとは同様にしてマゼンタトナー56を得た。同様に評価したところ、画像濃度1.70の時の色度は、実施例43と比較して赤味にシフトしたものの十分実用レベル内であり、青の再現性も問題なかった。すなわち画像の色度は、 $a^*=75.2$ $b^*=4.2$ $L^*=45.2$ であった。

【0258】<実施例50>実施例43において、化合物(1-1)と化合物(3-2)の混合割合が、最終的に6:4になるようにしてトナーを作製したこと以外、あとは同様にしてマゼンタトナー57を得た。同様に評価したところ、画像濃度1.70の時の色度は、実施例43と比較してかなり赤味にシフトしたものの十分実用レベル内であり、青の再現性も問題なかった。すなわち画像の色度は、 $a^*=76.2$ $b^*=4.6$ $L^*=45.3$ であった。

【0259】<実施例51>実施例43において、精製ノルマルパラフィン(A)に替えて、エステルワックス(B)を用いたことを除いてあとは同様にしてマゼンタトナー58を作製し、同様にマゼンタ現像剤58を得た。トナーの測定結果を表3に示す。

【0260】<実施例52>実施例43において、精製ノルマルパラフィン(A)に替えて、ポリエチレンワックス(D)を用いたことを除いてあとは同様にしてマゼンタトナー59を作製し、同様にマゼンタ現像剤59を得た。トナーの測定結果を表3に示す。

【0261】<実施例53>実施例43において、ジ tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を2質量部に減らしたことを除いてあとは同様にしてマゼンタトナー60を得た。結果を表3に示す。耐ブロッキング性に関してやや劣るようになるものの実用上問題となるレベルではなかった。

【0262】<実施例54>実施例43において、ジ tert-ブチルサリチル酸の亜鉛化合物を4質量部を使用したことを除いてあとは同様にしてマゼンタトナー61を得た。結果を表3に示す。耐ブロッキング性に関してやや劣るようになるものの実用上問題となるレベルではなかった。また定着試験において、高温側でのオフセット発生温度が、実施例43に記載のマゼンタトナー50と比較して40℃程度低くなったが、ぎりぎり実用レベル内であった。

【0263】低温低湿環境下での1万枚の耐久において、マゼンタトナー61は、チャージアップ傾向が見られ、耐久とともに徐々に画像濃度が低下してしまう傾向が見られた。但し実用レベル内であった。

【0264】<実施例55～58>化合物(1-1)の顔料に替えて、化合物(1-2)の顔料、化合物(1-3)の顔料、化合物(1-4)の顔料、化合物(1-

5)の顔料をそれぞれ使用したこと以外は実施例43とほぼ同様にして、マゼンタトナー62~65を作製し、同様にマゼンタ現像剤62~65を得た。トナーの測定結果を表3に示す。

【0265】<実施例59>実施例43において、ハイブリッド樹脂(1)に替えて、ハイブリッド樹脂(2)を使用したことと、精製ノルマルパラフィン(A)の代わりにパラフィンワックス(C)を使用したことを除いてあとは同様にしてマゼンタトナー66を得た。結果を表3に示す。耐ブロッキング性に関して劣るようになり、実用レベルぎりぎりであった。また定着試験において、高温側でのオフセット発生温度が、実施例43に記載のマゼンタトナー50と比較して30℃程度低くなったが、ぎりぎり実用レベル内であった。

【0266】<実施例60>実施例43において、ハイブリッド樹脂(1)に替えて、ハイブリッド樹脂(2)を使用したことと、精製ノルマルパラフィン(A)の代わりにアルコール変性PEワックス(E)を使用したことを除いてあとはほぼ同様にしてマゼンタトナー67を得た。結果を表3に示す。マゼンタトナー67はワックスの結晶性が影響してOHTの透明性が若干低下する傾向が見られた、また低温側の定着性も低下したがなんとか実用レベル内であった。

【0267】<実施例61>実施例59において、パラフィンワックス(C)を使用しなかったことを除いてあとはほぼ同様にしてマゼンタトナー68を得た。結果を表3に示す。マゼンタトナー68はワックスを含有していないため高温側での耐オフセット性が大きく低下し、低温側での定着性に関しても劣るようになったが、ぎりぎり実用レベル内であった。

【0268】<実施例62>実施例43とほぼ同様にして、粒度分布における重量平均粒径が4.8μmのマゼンタトナー粒子(分級品)を得た。流動性向上及び帯電特性付与を目的として、 $i-C_4H_9Si(OCH_3)_3$:25質量部で処理した疎水性酸化アルミニウム(BET170m²/g)を、上記マゼンタ系樹脂粒子100質量部に対して、1.2質量部を合せてマゼンタトナー69とした。結果を表3に示す。定着性は実施例43のトナーとほぼ同じであったが、低温低湿環境下での1万枚の耐久試験において、チャージアップ傾向が見られ、耐久とともに若干濃度が低下してしまった。

【0269】<実施例63>実施例43とほぼ同様にして、粒度分布における重量平均粒径が9.8μmのマゼンタトナー粒子(分級品)を得た。流動性向上及び帯電特性付与を目的として、 $i-C_4H_9Si(OCH_3)_3$:25質量部で処理した疎水性酸化アルミニウム(BET170m²/g)を、上記マゼンタ系樹脂粒子100質量部に対して、0.8質量部を合せてマゼンタトナー70とした。結果を表3に示す。定着性は実施例43のトナーとほぼ同じであったが、低温低湿環境下での画

出しにおいて、ハーフトーン再現性が若干低下し全体にがさばい画像が得られた。但し実用レベル内であった。

【0270】<実施例64>実施例43とほぼ同様にして、粒度分布における重量平均粒径が3.9μmのマゼンタトナー粒子(分級品)を得た。流動性向上及び帯電特性付与を目的として、 $i-C_4H_9Si(OCH_3)_3$:25質量部で処理した疎水性酸化アルミニウム(BET170m²/g)を、上記マゼンタ系樹脂粒子100質量部に対して、1.3質量部を合せてマゼンタトナー71とした。結果を表3に示す。定着性は実施例43のトナーと比較して低温側も、高温側も10℃狭くなったがほぼ同様の結果を得た。ただ、低温低湿環境下での1万枚の耐久試験において、チャージアップ傾向が見られ、耐久とともに濃度が低下し耐久途中から若干のかぶりも見られた。

【0271】<実施例65>実施例43とほぼ同様にして、粒度分布における重量平均粒径が10.5μmのマゼンタトナー粒子(分級品)を得た。流動性向上及び帯電特性付与を目的として、 $i-C_4H_9Si(OCH_3)_3$:25質量部で処理した疎水性酸化アルミニウム(BET170m²/g)を、上記マゼンタ系樹脂粒子100質量部に対して、0.7質量部を合せてマゼンタトナー72とした。結果を表3に示す。定着性は実施例43のトナーとほぼ同じであったが、低温低湿環境下での画出しにおいて、ハーフトーン再現性、及び細線再現性が低下し全体にがさばい画像が得られた。

【0272】<比較例8>ハイブリッド樹脂(1)に替えてハイブリッド樹脂(4)を使用したこと以外は、同様にしてマゼンタトナー73を得た。評価結果を表3に示した。マゼンタトナー73は、Mw/Mnの大きな樹脂からなり、その結果80℃におけるG'も大きくなり非常に硬いトナーとなった。本トナーではOHTの透過性が悪く、低温定着性も著しく悪化した。

【0273】<比較例9>ハイブリッド樹脂(1)に替えてポリエステル樹脂(6)を使用したこと以外は、ほぼ同様にしてマゼンタトナー74を得た。評価結果を表3に示した。マゼンタトナー74は、Mw/Mnの小さな樹脂からなり、その結果120~180℃におけるG'も小さい値を示し、定着試験において、低い温度(140℃)で上ローラーへ巻きついてしまった。

【0274】<実施例66>実施例43において、化合物(1-1)に替えて、化合物(2-1)を使用したこと以外は実施例43と同様にして、マゼンタトナー75を作製し、同様にマゼンタ現像剤75を得た。トナーの測定結果を表3に示す。得られた画像の色度は目標とするものが得られた。すなわちa*=73.2b*=4.2L*=45.1であった。

【0275】<実施例67~70>ハイブリッド樹脂(1)に替えて、ハイブリッド樹脂(2)、ハイブリッ

10

20

30

40

50

ド樹脂(3)、ポリエステル樹脂(5)、及びビニル系の樹脂(7)を使用したこと以外は実施例66とほぼ同様にして、マゼンタトナー76~79を作製し、同様にしてマゼンタ現像剤76~79を得た。トナーの測定結果を表3に示す。

【0276】<実施例71>実施例66において、化合物(2-1)と化合物(3-2)の混合割合が、最終的に1:9になるようにしてトナーを作製したこと以外、あとはほぼ同様にしてマゼンタトナー80を得た。同様に評価したところ、画像濃度1.70の時の色度は、実施例66と比較して青味にシフトしたものの十分実用レベル内であり、赤の再現性も良好であった。すなわち画像の色度は、 $a^*=70.1$ $b^*=2.2$ $L^*=43.2$ であった。

【0277】<実施例72>実施例24において、化合物(2-1)と化合物(3-2)の混合割合が、最終的に4:6になるようにしてトナーを作製したこと以外、あとはほぼ同様にしてマゼンタトナー81を得た。同様に評価したところ、画像濃度1.70の時の色度は、実施例66と比較して赤味にシフトしたものの十分実用レベル内であり、青の再現性も問題なかった。すなわち画像の色度は、 $a^*=74.2$ $b^*=5.9$ $L^*=43.6$ であった。

【0278】<実施例73>実施例1において、化合物(2-1)と化合物(3-2)の混合割合が、最終的に6:4になるようにしてトナーを作製したこと以外、あとはほぼ同様にしてマゼンタトナー82を得た。同様に評価したところ、画像濃度1.70の時の色度は、実施例66と比較してかなり赤味にシフトし、青の再現性が低下したがなんとか実用レベル内であった。すなわち画像の色度は、 $a^*=76.3$ $b^*=6.3$ $L^*=46.2$ であった。

【0279】<実施例74>実施例66において、精製ノルマルパラフィン(A)に替えて、エステルワックス(B)を用いたことを除いてあとは同様にしてマゼンタトナー83を作製し、同様にしてマゼンタ現像剤83を得た。トナーの測定結果を表3に示す。

【0280】<実施例75>実施例66において、精製ノルマルパラフィン(A)に替えて、ポリエチレンワックス(D)を用いたことを除いてあとは同様にしてマゼンタトナー84を作製し、同様にしてマゼンタ現像剤84を得た。トナーの測定結果を表3に示す。

【0281】<実施例76>実施例66において、ジ tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を2質量部に減らしたことを除いてあとはほぼ同様にしてマゼンタトナー85を得た。結果を表3に示す。耐ブロッキング性はやや悪化するもの実用上問題となるレベルではなかった。

【0282】<実施例77>実施例66において、ジ tert-ブチルサリチル酸の亜鉛化合物を4質量部使

用したことを除いてあとはほぼ同様にしてマゼンタトナー86を得た。結果を表3に示す。耐ブロッキング性はやや悪化するもの実用上問題となるレベルではなかった。また定着試験において、高温側でのオフセット発生温度が、実施例66に記載のマゼンタトナー75と比較して30℃程度低くなったが、ぎりぎり実用レベル内であった。

【0283】低温低湿環境下での1万枚の耐久において、マゼンタトナー86は、チャージアップ傾向が見られ、耐久とともに徐々に画像濃度が低下してしまう傾向が見られた。但し実用レベル内であった。

【0284】<実施例78>実施例66において、ハイブリッド樹脂(1)に替えて、ハイブリッド樹脂(2)を使用したことと、精製ノルマルパラフィン(A)の代わりにパラフィンワックス(C)を使用したことを除いてあとはほぼ同様にしてマゼンタトナー87を得た。結果を表3に示す。耐ブロッキング性は悪化し実用レベルぎりぎりであった。また定着試験において、高温側でのオフセット発生温度が、実施例66に記載のマゼンタトナー75と比較して40℃程度低くなったが、ぎりぎり実用レベル内であった。

【0285】<実施例79>実施例66において、ハイブリッド樹脂(1)に替えて、ハイブリッド樹脂(2)を使用したことと、精製ノルマルパラフィン(A)の代わりにアルコール変性PEワックス(E)を使用したことを除いてあとはほぼ同様にしてマゼンタトナー88を得た。結果を表3に示す。マゼンタトナー88はワックスの結晶性が影響してOHTの透明性が若干悪する傾向が見られ、低温側の定着性が悪化したがなんとか実用レベル内であった。

【0286】<実施例80>実施例78において、パラフィンワックス(C)を使用しなかったことを除いてあとはほぼ同様にしてマゼンタトナー89を得た。結果を表3に示す。マゼンタトナー89はワックスを含有していないため高温側での耐オフセット性が大きく低下し、低温側での定着性も悪化した、ぎりぎり実用レベル内であった。

【0287】<実施例81>実施例66とほぼ同様にして、粒度分布における体積平均径が4.7μmのマゼンタトナー粒子(分級品)を得た。流動性向上及び帯電特性付与を目的として、 $i-C_4H_9Si(OCH_3)_3$ 25質量部で処理した疎水性酸化アルミニウム(BET170m²/g)を、上記マゼンタ系樹脂粒子100質量部に対して、1.2質量部を合せてマゼンタトナー90とした。結果を表3に示す。定着性は実施例43のトナーとほぼ同じであったが、低温低湿環境下での1万枚の耐久試験において、チャージアップ傾向が見られ、耐久とともに若干濃度が低下してしまった。

【0288】<実施例82>実施例66とほぼ同様にして、粒度分布における体積平均径が9.7μmのマゼン

10

20

30

40

50

タトナー粒子（分級品）を得た。流動性向上及び帯電特性付与を目的として、 $i-C_4H_9Si(OCH_3)_3$ ：25質量部で処理した疎水性酸化アルミニウム（ $BET170m^2/g$ ）を、上記マゼンタ系樹脂粒子100質量部に対して、0.8質量部を合せてマゼンタトナー91とした。結果を表3に示す。定着性は実施例66のトナーとほぼ同じであったが、低温低湿環境下での画出しにおいて、ハーフトーン再現性が若干低下し全体にがさっぽい画像が得られた。但し実用レベル内であった。

【0289】＜実施例83＞実施例66とほぼ同様にして、粒度分布における体積平均径が $3.8\mu m$ のマゼンタトナー粒子（分級品）を得た。流動性向上及び帯電特性付与を目的として、 $i-C_4H_9Si(OCH_3)_3$ ：25質量部で処理した疎水性酸化アルミニウム（ $BET170m^2/g$ ）を、上記マゼンタ系樹脂粒子100質量部に対して、1.3質量部を合せてマゼンタトナー92とした。結果を表3に示す。定着性は実施例66のトナーと比較して低温側も、高温側も狭くなったがほぼ同様の結果を得た。ただ、低温低湿環境下での1万枚の耐久試験において、チャージアップ傾向が見られ、耐久とともに濃度が低下し耐久途中から若干のかぶりも見られた。

【0290】＜実施例84＞実施例66とほぼ同様にして、粒度分布における体積平均径が $10.6\mu m$ のマゼンタトナー粒子（分級品）を得た。流動性向上及び帯電特性付与を目的として、 $i-C_4H_9Si(OCH_3)_3$ ：25質量部で処理した疎水性酸化アルミニウム（ $BET170m^2/g$ ）を、上記マゼンタ系樹脂粒子100質量部に対して、0.7質量部を合せてマゼンタトナー93とした。結果を表3に示す。定着性は実施例66のトナーとほぼ同じであったが、低温低湿環境下での画出しにおいて、ハーフトーン再現性、及び細線再現性が低下し全体にがさっぽい画像が得られた。

【0291】＜比較例10＞実施例66において、ハイブリッド樹脂（1）に替えてハイブリッド樹脂（4）を使用したこと以外は、ほぼ同様にしてマゼンタトナー94を得た。評価結果を表3に示した。マゼンタトナー94は、 Mw/Mn の大きな樹脂からなり、その結果80℃における G' も大きくなり非常に硬いトナーとなっ

た。本トナーではOHTの透過性が悪く、低温定着性も著しく悪化した。

【0292】＜比較例11＞実施例66において、ハイブリッド樹脂（1）に替えてポリエステル樹脂（6）を使用したこと以外は、ほぼ同様にしてマゼンタトナー95を得た。評価結果を表3に示した。マゼンタトナー95は、 Mw/Mn の小さな樹脂からなり、その結果120～180℃における G' も小さい値を示し、定着試験において、低い温度（140℃）で上ローラーへ巻きついてしまった。

【0293】＜比較例12＞実施例43において、化合物（1-1）と化合物（3-2）の代わりに化合物（3-2）のみを用いて全樹脂に対して顔料の割合が6質量部になる様に調製したこと以外、あとはほぼ同様にしてマゼンタトナー96を得た。同様に評価したところ、色度は、実施例43と比較して青味にシフトしてしまい、フルカラー用マゼンタトナーとしては不適なものであった。すなわち画像の色度は、 $a^*=67.3$ $b^*=-3.8$ $L^*=44.2$ であり彩度に乏しかった。また、マゼンタトナー97では、着色力が低く、実施例43と同一の現像コントラストでは画像濃度は、1.37しか出なかった。

【0294】＜実施例85＞実施例1において、ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を加えなかったことを除いてあとは同様にしてマゼンタトナー97を得た。結果を表3に示す。耐高温オフセット性に関してやや劣るようになるものの実用上問題となるレベルではなかった。ただ、高温高湿環境下での耐久試験において、耐久途中からトナー飛散が見られはじめた。

【0295】

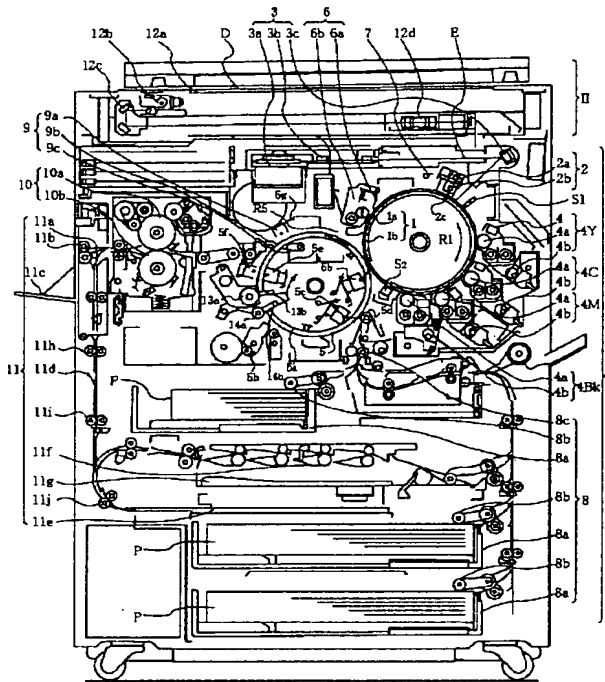
【発明の効果】本発明のカラートナーは、耐ブロッキング性、高温環境下での保存性、低温定着性、耐高温オフセット性、光沢性、OHP透明性、転写性に優れており、高精細・高品位な画像を安定して得ることができる。

【図面の簡単な説明】

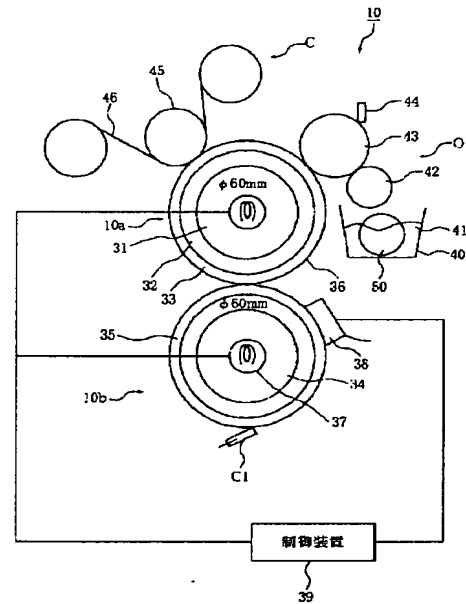
【図1】本発明のマゼンタトナーを使用する画像形成装置の一具体例を示す図である。

【図2】本発明のマゼンタトナーを使用する画像形成装置中の定着装置の一具体例を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターコード (参考)

G 0 3 G 9/08

3 4 4

(72)発明者 近藤 勝己
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内

(72)発明者 栢 孝明
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内

(72)発明者 板倉 隆行
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内

(72)発明者 市川 泰弘
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内

(72)発明者 上滝 隆晃
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内

F ターム (参考) 2H005 AA01 AA06 AA21 CA02 CA08
CA14 CA18 CA21 CA25 DA01
EA03 EA05